

Revelado de película en terrenos desfavorables

Georgy Bagdasarov

2015

El presente texto fue publicado como parte de proyecto “Cine experimental contemporáneo argentino” apoyado con recursos del Subsidio institucional de desarrollo conceptual de investigaciones a largo plazo organizadas por el Ministerio de Educación y deporte en el año 2014.

Copyright ©2015 Georgy Bagdasarov
Creative Common Attribution, CC BY



Index

Manifiesto revelador

Principios físicos y químicos del proceso fotográfico

Composición del revelador

Agente revelador

Derivados del benceno

Ley Kendall-Pelz

Álcali

Sulfito de sodio

Quimismo de la reacción de revelado

Preparación del revelador

Velocidad del revelado y Superaditividad

Parodinal

Recetas fotográficas

Bibliografía

El Manifiesto revelador

El presente se destaca por una gran variedad y disponibilidad de medios y técnicas. Por desgracia la supuesta variedad que genera diferencias y/o congruencias no se puede desplegar plenamente.

Sin embargo es al contrario: unas técnicas y unos medios se aceptan y se promueven como preferibles – ya sea por razones económicas y/o comerciales o sea por fines políticos-, mientras que los otras se encuentran al margen del interés "común" - se las niega como obsoletas o poco eficientes para asegurar el dominio de los primeros. Llamar este proceso de monopolización "el progreso" tiene más que ver con un entontecimiento que con la noble evolución de los hábiles seres humano. Uno de los procesos que se está así perdiendo es el proceso de revelado e incluso la fotografía analógica.

Hoy día el paradigma de la instantaneidad digital presenta no sólo las dificultades teóricas sino que también genera varios problemas técnicos que dificultan la labor no sólo a los artistas comprometidos con los medios analógicos. Entre los graves problemas nombremos la disponibilidad de herramientas y productos químicos. Y entre los aún más graves la pérdida de los conocimientos adquiridos durante años de experimentación. Ahora mismo es quizá una de las últimas oportunidades para rescatar al olvido la experiencia de los que fueron padres de las invenciones. Posiblemente se trata de unas decenas (o cientos en una estimación optimista) de personas dispersas por los rincones del mundo que todavía conservan un saber impresionante no solamente en el campo fotoquímico.

Nuestro objetivo es de rescatar los conocimientos previos, experimentar a su propia cuenta y difundir la experiencia así adquirida. No solamente por el agotamiento del circuito comercial de la fotografía analógica es menester llegar a una autonomía de trabajo. La época, la región y la disponibilidad a experimentar son unos de los muchos factores

variantes que dificultan este trabajo. A veces se trata de cosas ya una vez resueltas pero olvidadas o se presentan problemas completamente nuevos. Adquirir o conservar la máxima autonomía posible frente al dicho paradigma consiste en la libertad de opción de los medios artísticos y en la independencia de los productos especializados y así introducidos al circuito comercial. Por eso tratemos de aprender que se pueden usar productos corrientes, buscarlos y saber cómo usarlos y empezar a tener confianza en su capacidad de construir e inventar las herramientas o procedimientos necesarios.

Vamos a empezar por el proceso típico para explicar las bases del revelado pero sobre todo nos vamos a interesar por los procesos alternativos. Tenemos una doble motivación:

- 1- es cada vez más difícil conseguir ciertos productos comerciales corrientes en la fotoquímica
- 2 - intervenir al proceso vivo, por parte impredecible y sin duda divertido, puede formar una parte importante de la creación

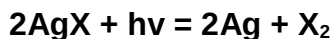
Intentaremos de llevar al fin y al cabo el proceso de revelado usando productos accesibles como son los productos comestibles, farmacéuticos y cosméticos y las herramientas en su mayoría caseras (construcción del tanque de revelado). Nuestro objetivo es abrir el proceso de revelado para que sea disponible a toda persona que desea trabajar libremente.

Labodoble, Georgy Bagdasarov y Alexandra Moralesová

Buenos Aires, 7 de Agosto 2013

Principios físicos y químicos del proceso fotográfico

El origen de la imagen fotoquímica sobre un soporte fotosensible es ligada con las sales o los haluros de plata (AgBr Bromuro de plata, AgCl Cloruro de plata y AgI Yoduro de plata). En el año 1667 Robert Boyle descubrió el ennegrecimiento del Cloruro de plata. Aunque se equivocó en deducir que el ennegrecimiento causa el aire este momento fue muy importante para la historia del proceso fotográfico. Aún en 1727 un médico alemán Johann Heinrich Schulze y en 1757 un físico italiano Giacomo Battista Beccaria han encontrado que el ennegrecimiento no es causa del aire pero de la luz. Schulze descubrió todo un grupo de haluros de plata y su respectiva fotosensibilidad.



La reducción de la plata metálica a partir de los haluros de plata expuestos por luz

(AgX – haluro de plata, $h\nu$ – fotón, Ag – plata reducida, X_2 – haluro reducido)

Para que la capa fotosensible suficientemente y visiblemente ennegrezca, hay que aplicar una fuerte fuente de luz sobre los haluros de plata contenidos en la emulsión fotográfica. Una gran cantidad de luz podemos obtener con la intensificación de la luz o con la prolongación del tiempo de exposición. El último fue el método que desde 1831 usaba Jacques Louis Daguerre y que hasta hoy se usa frecuentemente en varios experimentos fotográficos en los cuales los tiempos de exposición pueden superar una hora.

En el año 1840 William Henry Fox Talbot descubrió un método que no necesita una larga exposición y que posibilita obtener la imagen negativa a través del revelado de la imagen latente con el ácido gálico. Gracias a este descubrimiento ha sido posible reducir el tiempo de exposición hasta mil veces y conseguir una mayor fotosensibilidad del material fotográfico.

Si exponemos una película con la cantidad de luz definida por la sensibilidad del material fílmico y consecuentemente eliminamos todos los haluros de plata no expuestos

contenidos en la emulsión, obtenemos lo que se llama la imagen latente. La imagen es dicha latente por su invisibilidad aunque se halla presente en la capa fotosensible del material. La cantidad de la luz incidente es muy baja y no produce un ennegrecimiento del negativo suficientemente visible. En vano buscaríamos esta imagen bajo el microscopio, lo único que se podría ver serán los esporádicos gérmenes de los granos de plata ennegrecidos.

Obtener una adecuada imagen con suficiente densidad a partir de estos gérmenes es posible sólo gracias al procesamiento en el revelador. La reacción del revelado transforma o mejor dicho reduce los haluros de plata al estado de plata elemento. Esta reacción transcurre mucho más rápido en las partes en donde ya se encuentra la plata metálica reducida por el efecto de la luz. De manera simple el mecanismo de los procesos fotoquímicos que transcurren durante el revelado podríamos describir así: después de la exposición la emulsión fílmica ya contiene los gérmenes de la imagen (átomos de la plata metálica). En las partes iluminadas por mayor cantidad de luz hay más gérmenes de la imagen o átomos de la plata metálica que en las partes menos iluminadas. Al sumergir la película en el revelador, la reducción de la plata metálica se produce desde el comienzo de la reacción y transcurre muy rápido en las partes más iluminadas, es decir en las partes más claras. Contrariamente en las partes menos iluminadas, es decir en las sombras, la reacción transcurre mucho más lento. Eso quiere decir que en las partes más oscuras se necesita más tiempo para la reducción de la plata.

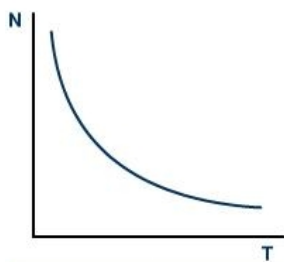


Imagen 1

En las partes más iluminadas la reducción de la plata se acaba antes que en las

sombras. Para ilustrar este caso es posible describir la reacción mediante el gráfico (Imagen 1), donde N indica la cantidad de la luz incidente que actúa sobre la emulsión durante la exposición y T es la duración del revelado. La curva resultante muestra que si la reacción de revelado se interrumpa antes de haber sido finalizada, la imagen final no será visible. Los detalles no se realizarán en las sombras y la densidad de la imagen no será suficiente ni para el copiado ni para la proyección de la imagen.

Composición del revelador

En diversos métodos del revelado, ya sea un proceso para obtener imagen negativa en blanco y negro o positiva del reversible o el revelado color, primero hay que revelar la imagen latente. Es decir en el primer paso es necesario obtener la plata metálica por la reducción de los haluros de plata que en el negativo crea la imagen en blanco y negro. La calidad de esta imagen es clave para los siguientes pasos del revelado independientemente del hecho si el resultado debe ser un negativo blanco y negro o color¹ o una película reversible. El entendimiento de la composición del revelador es un paso indispensable para comprender el proceso fotográfico entero.

El revelador es una solución que puede contener una gran cantidad de cuerpos compuestos que tienen influencia sobre la apariencia de la imagen final. Aparte de las funciones básicas de reducción de la plata expuesta el revelador puede cumplir diferentes funciones complejas según los compuestos añadidos. Puede por ejemplo reducir el nivel del velo, eliminar los coágulos en el agua, endurecer la gelatina o en el caso del procesado color influir la formación de la imagen color etc. Sin embargo en el presente texto vamos a estudiar sólo los compuestos elementales del revelador que reducen la plata metálica es decir revelan las imágenes expuestas.

Tres compuestos fundamentales del revelado son agente revelador, (acelerador?) álcali o base y preservador (sulfito de sodium). Los dos primeros permiten la reducción de la plata metálica, el tercero es un compuesto auxiliar pero en algunos casos es un elemento muy importante en el procesado.

¹ En el caso del procesado de una película negativo color el revelado color transcurre al mismo tiempo que el revelado de la imagen blanco y negro que también es parte del procesado color. Pero el revelado color es subordinado al revelado del negativo blanco y negro. Es decir el revelado color también depende de la reducción de los haluros de plata y la respectiva formación de la plata metálica.

Agente revelador

Derivados del beneceno

El agente revelador como ya indica su nombre es un elemento básico del revelador. Este compuesto es directamente responsable de la formación de la imagen negativa a partir de la imagen latente. El agente revelador es una especie de oxidantes muy activos. Estos compuestos tienen la capacidad de entregar los electrones que le sobran al haluro de plata y así extraer la plata metálica del haluro. Por eso si dejamos sumergida una película aun no expuesta (sin un solo grano de plata metálica) en el revelador un tiempo suficientemente largo resultará una película completamente ennegrecida. Eso quiere decir que el revelador había reducido todos los haluros de plata hasta formar la plata metálica. Por eso es importante durante el revelado interrumpir el proceso en el momento en que el negativo adquiera una densidad propia, eso es un suficiente ennegrecimiento en las partes expuestas del negativo, un ennegrecimineto mínimo en las partes poco expuestas y nignún ennegrecimiento en las partes no expuestas.

Existen agentes reveladores orgánicos e inorgánicos. Entre los inorgánicos se encuentran las sales de vanadio, ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), tricloruro de titanio (TiCl_3), hidrazina y sus sales etc. Con respecto a su alta toxicidad e inestabilidad su uso era siempre limitado y su asequibilidad difícil, por eso no nos vamos a dedicar a ellas y sólo las mencionamos para completar el panorama.

Si nos fijamos en las fórmulas de los agentes reveladores más comunes en la fotografía como por ejemplo el metol, hidroquinona, *p*-aminofenol (más conocido bajo el nombre "Rodinal") o catecol (Imagen 2) aun sin conocimientos profundos en química vamos a encontrar una característica que es común a todos los compuestos. Se trata de un anillo a partir del cual crecen como ramitas los radicales.

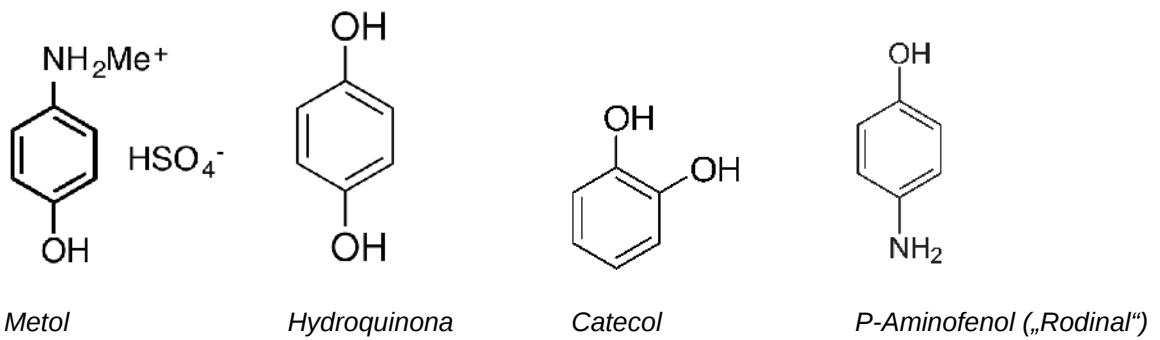
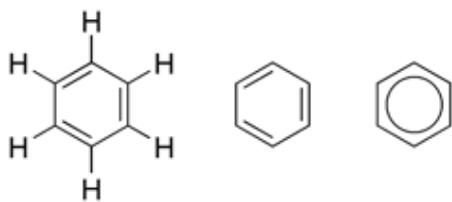


Imagen 2

Este hexágono forma un así llamado anillo bencénico. La mayoría de agentes reveladores orgánicos son diferentes derivados de benceno C_6H_6 (Imagen 2).



Estructura del benceno (para simplificar el benceno se representa como hexágono)

Imagen 3

El emplazamiento de los radicales OH o NH_2 en diferentes posiciones del anillo bencénico define la capacidad del compuesto de reducir los haluros de plata al estado de plata elemento. La mayoría de los derivados de benceno tiene las características de agentes reveladores. Una excepción forman los derivados con radicales emplazados en la posición meta (Imagen 4). Para saber si un compuesto puede funcionar como agente revelador a veces basta averiguar la estructura de la molécula.

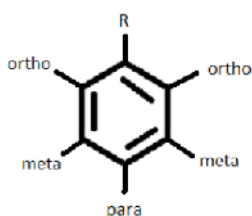


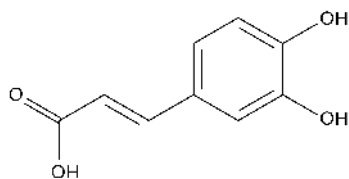
Imagen 4

Aparte de la posición del radical también el tipo del radical influencia las propiedades reveladoras. Para la reducción del haluro de plata y la formación de la plata

metálica es necesario que el radical sea donante de electrones². Estas propiedades tienen radicales del grupo hidróxido como -OH y grupos amino -NH₂, -NHR, -NR₁R₂³.

Para entender este principio basta observar por ejemplo la estructura de hidroquinona (Imagen 2), donde se hallan dos radicales -OH en la posición *para*, lo que corresponde a la regla que determina el agente revelador. En el caso de p-Aminofenol se trata de los radicales -NH₂ y -OH en la posición *para*, lo que también corresponde a la regla acá definida. Catecol tiene dos radicales -OH como en el caso de la hidroquinona pero en posición *ortho*.

Ahora cuando conocemos estas reglas de identificación del agente revelador, es fácil entender por qué por ejemplo café puede revelar película como es el caso del revelador llamado caffenol o caffenol-C. Sin embargo el agente revelador en el café no es la cafeína - como erróneamente opinan algunos aficionados al cine - pero el ácido cafeico.



Ácido cafeico

Imagen 5

Al mirar la estructura de la molécula del ácido cafeico (Imagen 5) encontramos una larga rama de radicales en el anillo bencénico y también dos radicales -OH en la posición *ortho*. Eso es una condición suficiente para que el ácido cafeico revele la película. Este ácido es un revelador eficaz y común. También la cerveza y el vino contienen el ácido cafeico, donde éste se forma como uno de los productos de la fermentación. Puede sorprender que en las hojas de menta o tomillo el ácido cafeico se encuentra en mayor cantidad que en el café. Pero en el concurso en el contenido más alto del ácido cafeico el ganador absoluto es la fruta de aronia.

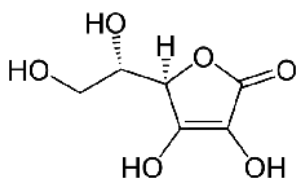
2 La cualidad del radical entregar electrones es por parte definida por la posición en el anillo bencénico. Sólo los radicales donantes de electrones pueden estar en la posición *ortho* o *para* en el anillo bencénico. (Imagen 4).

3 Bijelkhagen, Hans I. *Silver-Halide Recording Materials: for Holography and Their Processing*. Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995, p. 118.

Así los derivados del benceno con propiedades de agente revelador podemos encontrar en la selva, en el jardín, en la cocina – se hallan en las setas, en la cáscara de papa, en la cerveza etc. Sólo basta con mirar con los ojos abiertos y atentos a los derivados del benceno con radicales -OH,-NH₂ y otros en las posiciones *ortho* o *para*. Puede ser que alguien alguna vez avista en la telaraña de difíciles estructuras moleculares uno u otro anillo bencénico con donantes de electrones y así una vez por todas libere la plata para sacar la imagen fotográfica - que todavía permanecía en la oscuridad de la cámara - a la luz sin usar productos comerciales. Y así el afortunado hallador contribuiría a la larga lista de reveladores fotográficos todavía no descubiertos.

Ley Kendall-Pelz

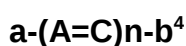
Además del café el revelador Caffenol-C contiene la vitamina C u otramante dicho el ácido ascórbico que es también un revelador muy eficaz. Las propiedades de agente revelador del ácido ascórbico son conocidas desde los años 60 del siglo XX. La posibilidad de reducir los haluros de plata y obtener plata metálica es mucho más antigua. Sin embargo al mirar la estructura molecular del ácido ascórbico (Imagen 6) nos podemos sorprender con su forma que no corresponde a los derivados del benceno.



Ácido ascórbico

Imagen 6

En este contexto es necesario introducir otra ley que definiría las cualidades de compuestos químicos con la propiedad de oxidación que posibilita el revelado de una imagen latente. Esta ley se llama la ley (de) Kendall-Pelz y abarca un campo de agentes reveladores mucho más amplio donde los derivados del benceno representan sólo una de las posibilidades. Según la ley Kendall-Pelz una molécula del agente revelador debe contener una estructura que corresponde a la siguiente regla:



C es un átomo de carbon,

a,b son radicales -OH, -NH₂, -NHR, -NR₁R₂

A puede ser un átomo de carbon C en el caso de agente revelador de estructura Kendall o un átomo de nitrógeno N en el caso de agente revelador de estructura Pelz

el número **n** define el nombre de enlaces (C-C) o (C-N)

4 Williams, Scot, *The Chemistry of Developers and the Development Process* In The Focal Encyclopedia of Photography 4th edition Taylor&Francis 2007, p. 657

En las moléculas del ácido ascórbico podemos encontrar una estructura similar $\text{OH}-(\text{C}=\text{C})-\text{OH}$ que indica que se trata de un agente revelador de estructura Kendall con radicales $-\text{OH}$ en ambos lados.

Ahora si nos concentramos en los agentes reveladores conocidos que son basados en los anillos bencénicos, podemos decir que se trata de agentes reveladores de estructura Kendall ($\text{C}=\text{C}$). El nombre de los enlaces es equivalente a tres $n=3$ y el anillo bencénico puede ser inscripto como $(\text{HC}=\text{CH})_3$. Para un mejor entendimiento de este principio vamos a poner ejemplos de inscripción de dos agentes reveladores más comunes en la forma que expresa sus propiedades según la ley Kendall-Pelz:

hidroquinona $\text{HO}-(\text{C}=\text{C})_3-\text{OH}$

p-aminofenol $\text{OH}-(\text{C}=\text{C})_3-\text{NH}_2$ (Imagen 2)

También tres agentes reveladores inorgánicos cumplen con la ley Kendall-Pelz, donde $n=0$. Es el caso del peróxido de hidrógeno ($\text{HO}-\text{OH}$), hidroxilamina ($\text{HO}-\text{NH}_2$) y hidrazina (NH_2-NH_2). Pero las propiedades de oxidación en estos agentes son demasiado fuertes, lo que puede resultar en el velado total del material fotográfico. Algunos de estos agentes son convenientes para efectuar la “exposición química” o para reforzar el efecto de formación de colores en el procesado color.

Álcali

Otro compuesto importante del revelador es la base. El proceso de revelado transcurre en una disolución cuyo pH es mayor que 7 ($\text{pH} > 7$), es decir una disolución alcalina⁵. Durante el procesado los haluros de plata son reducidos por el agente revelador al estado de plata elemento y el ácido halogenhídrico (haluro de hidrógeno). La formación de este ácido durante la reacción disminuye el pH de la disolución, es decir produce una disolución ácida. Eso retarda el transcurso de la reacción, en especial en las partes de la emulsión donde la reacción de revelado ya se esté produciendo. Si dejamos revelar una película en una solución que contiene sólo el agente revelador, en las partes las más expuestas se produce una disolución ácida lo que retarda el proceso hasta su interrupción. En cambio en las partes de emulsión menos expuestas la reacción se sigue produciendo y después de un tiempo suficientemente largo vamos a obtener un negativo sin contraste y una imagen muy tenue.

El nivel de alcalinidad en la disolución también influencia la velocidad o la energía de actividad de la reacción. El procesado en una disolución fuertemente alcalina tiene como resultado una imagen con mayor contraste. En cambio el resultado del revelado en una disolución levemente alcalina es una imagen con menos contraste u otramete dicho una imagen con la proporción de luces y sombras más equilibrada. Otra característica del revelado que transcurre rápido y en una disolución fuertemente alcalina es mayor granulosidad de la imagen.

La elección del álcali siempre es definido por:

- 1) la acidez del agente revelador (para que empieze el proceso de revelado el pH de la disolución debe ser mayor de 7, $\text{pH} > 7$)
- 2) deseada gradación del negativo resultante (es decir si el negativo debe ser de

⁵ A una disolución neutral corresponde $\text{pH}=7$, si es menor $\text{pH}<7$ se trata de una disolución ácida, si es mayor $\text{pH}>7$ es una disolución alcalina.

mayor o menor contraste, con mayor o menor granulado)

Según el nivel de alcalinidad podemos clasificar los álcalis en tres grupos: débiles, medianos y fuertes. Entre los álcalis débiles encontramos el hidrogenocarbonato de sodio NaHCO_3 o bicarbonato de soda, el bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ o tetraborato de sodio y el sulfito de sodio Na_2SO_3 . Los álcalis medianos-fuertes son los carbonatos alcalinos como por ejemplo el carbonato de sodio Na_2CO_3 llamado ceniza de soda o el carbonato de potasio K_2CO_3 .

Los álcalis fuertes son por ejemplo el hidróxido de sodio NaOH llamado soda cáustica o el hidróxido de potasio conocido como potasa cáustica KOH .

Sulfito de sodio

Uno de los compuestos más importantes contenidos en el revelador es sulfito de sodio Na_2SO_3 . El agente revelador siendo un oxidante fuerte fácilmente reacciona con el oxígeno y se descompone en sustancias inactivas en la reacción de revelado. Por este motivo es muy importante impedir la oxidación del agente revelador, aún antes de que empiece el proceso de revelado. La función del sulfito de sodio es entonces de proteger el agente revelador del oxígeno que se halla en una importante cantidad en el agua⁶. El sulfito de sodio también llamado “devorador de oxígeno” forma enlaces con el oxígeno contenido en la disolución y se descompone en una sustancia inactiva de sulfato de sodio Na_2SO_4 . Aparte esta propiedad del sulfito de sodio se aplica en la industria de comestibles donde el sulfito sirve como conservante.

Segunda función importante del sulfito de sodio es de reaccionar con los productos de la reacción de oxidación entre el agente revelador y los haluros de plata. Durante esta reacción después de haber reducido los haluros de plata al estado plata elemento el agente revelador se descompone en sustancias inactivas que ya no poseen propiedades de revelar. Otramente dicho el agente revelador se agota. El sulfito de sodio reacciona justo con estos productos inactivos de la reacción de oxidación y en una nueva reacción produce un agente revelador que prosigue el transcurso del proceso de revelado. Esta propiedad del sulfito de sodio de regenerar las capacidades de revelar de un revelador agotado vale para la mayoría de los agentes reveladores de estructura Kendall.

Además el sulfito de sodio parcialmente diluye los haluros de plata y funciona como un fijador débil, lo que impide la formación del granulado grueso. Esta cualidad se manifiesta a partir de las concentraciones del sulfito de sodio mayores del 5% en la solución⁷.

6 Para eliminar el oxígeno contenido en el agua basta con añadir 0.14 – 0.5 g de sulfito de sodio en 1l de agua. El oxígeno se consume durante la oxidación del sulfito de sodio.

7 Šimek, Jaroslav, *Fotografie v teorii a praxi* (La fotografía en la teoría y la práctica), Práce 1970, s. 75

Por las características alcalinas del sulfito de sodio, ya mencionadas, algunos reveladores de grano fino con el efecto de graduación suave contienen sólo el sulfito como una base débil. Por esta razón existen reveladores de grano fino que contienen solamente un agente revelador y el sulfito de sodio. En este tipo de reveladores el sulfito de sodio cumple diferentes funciones al mismo tiempo: impide la oxidación del revelador por el oxígeno, transforma los productos de la reacción de oxidación en agentes reveladores activos, como álcali mediano-fuerte equilibra el contraste del negativo y como fijador débil previene la formación del granulado grueso.

Sin embargo los reveladores que contienen solamente el sulfito de sodio y un agente revelador van a ser eficaces sólo en el caso de agentes reveladores no ácidos con un potencial redox fuerte.

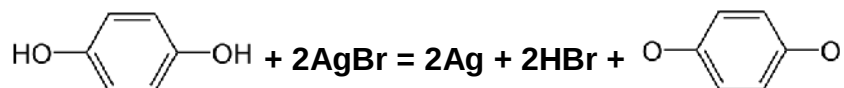
La cantidad del sulfito de sodio en el revelador varía entre 3 hasta 125 g para un litro de solución. Pero la cantidad depende de múltiples factores. Mayor concentración del sulfito de sodio se define por:

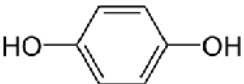
- mayor alcalinidad de la solución,
- menor cantidad del agente revelador,
- alta temperatura del revelado,
- largo almacenamiento de la solución.

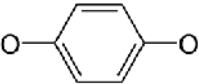
A causa de la propiedad del sulfito de sodio de obrar como un fijador débil, una excesiva cantidad del sulfito de sodio puede resultar en un lavado de los haluros de plata en la emulsión.

Química del revelado

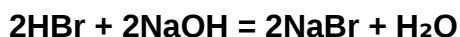
Ahora cuando conocemos las funciones principales de los compuestos contenidos en el revelador, podemos estudiar la reacción química del revelado en un ejemplo de revelador que contiene un agente revelador disuelto en el agua – la hidroquinona, un álcali - hidróxido de sodio y el un conservante - sulfito de sodio.



Al principio de la reacción el agente revelador la hidroquinona  reduce por la reacción de oxidación el bromuro de plata AgBr al estado de plata elemento y el ácido bromídrico HBr.

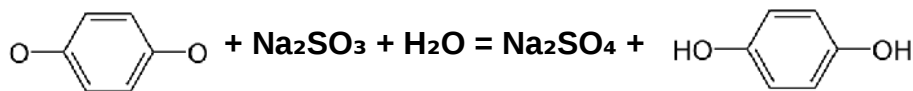
La hidroquinona se reduce a la benzoquinona 

El formado ácido bromídrico reduce el pH y produce una disolución ácida. Para impedir la interrupción de la reacción, hay que neutralizar el formado ácido.



El hidróxido de sodio NaOH como un álcali fuerte neutraliza el ácido bromídrico HBr. En este momento puede la reacción de reducción de la plata proseguir de tal modo como vemos en la primera ecuación.

La benzoquinona formada durante la primera reacción de oxidación tiene un anillo bencénico pero le faltan propiedades de agente revelador. Los presentes radicales -O ocupan las posiciones adecuadas del anillo bencénico pero según la ley Kendall-Pelz no se trata de los radicales correctos como son los -OH, -NH₂ etc. Aunque la benzoquinona no produce ningún efecto en la reacción de oxidación/reducción, participa en la regeneración de la hidroquinona. Paralelamente a la neutralización del ácido bromídrico es el sulfito de sodio Na₂SO₃ disuelto en el agua H₂O que regenera la hidroquinona.



El sulfito de sodio reduce la benzoquinona inactiva a la hidroquinona y el mismo se oxida al sulfato de sodio Na_2SO_4 . La hidroquinona regenerada vuelve al juego.

En realidad durante el proceso de revelado transcurre una gran cantidad de otras reacciones paralelas a las que también intervienen los productos de reacción secundarios. Por ejemplo el formado bromuro de sodio como un haluro de metal alcalino puede levemente reaccionar con la plata metálica (plata elemento) y ligeramente retardar el transcurso de la reacción. O en el caso de más alta alcalinidad de la solución el sulfito de sodio se consume por la reacción con la benzoquinona por lo cual se producen otras sustancias inactivas en el revelado. De este hecho se deduce la necesidad de aumentar la concentración del sulfito de sodio en los reveladores más alcalinos como hemos mencionado antes. También por ejemplo si hay dos fuertes oxidantes – uno siendo el agente revelador, el otro el sulfito de sodio – en una solución, el oxidante con mayor fuerza de oxidación reacciona mucho más intensamente con el oxígeno contenido en el agua o en el aire y así la reacción transcurre más rápido que en el caso de un sólo oxidante.

En la mayoría de los casos el oxidante más potente es el sulfito de sodio que por su capacidad de formar enlaces con el oxígeno deja atrás el agente revelador. Pero también existen otros agentes reveladores que con capacidades de oxidación superan el sulfito de sodio. Y por encima sus capacidades de oxidación en la presencia del sulfito de sodio aumentan, lo que resulta en un agotamiento del agente revelador⁸ mucho más fuerte.

Todos estos conocimientos son muy importantes para el desarrollo de un recetario fotoquímico propio y para el control de las diferentes propiedades del revelador. Sin

⁸ Por ejemplo el ácido ascórbico es un agente revelador muy fuerte con un potencial de oxidación mayor que el del sulfito de sodio. La presencia de ambos en una solución causa que el ácido ascórbico se oxida mucho más rápido por el oxígeno que en una solución sin el sulfito de sodio.

embargo para un entendimiento simplificado del procesado no nos dedicamos en forma profunda a todos los detalles.

Preparación del revelador

En la mayoría de casos el componente principal del revelador es el agua, que no sólo es elemental para la vida sino también para el revelado. Sin embargo existen también los así llamados reveladores “secos” cuya base no contiene agua y viene en forma de crema o polvo. Para la investigación sobre las propiedades de revelado en varios compuestos el agua representa una sustancia óptima.

La función del agua es múltiple. Primero el agua empapa la gelatina que contiene los haluros de plata. Una vez empapada la gelatina posibilita que las sustancias activas del revelador procedan hacia los haluros. Segundo el agua es un disolvente ideal para las sustancias del revelador y los productos de la reacción del revelado pero al mismo tiempo la plata reducida que resta en la emulsión fotográfica no se disuelve en el agua. En la búsqueda de un agente revelador conveniente es importante tener en mente esta propiedad de las sustancias de disolverse en el agua. Tercero el agua funciona como portador que transporta las sustancias activas disueltas en el revelador hacia las moléculas del haluro de plata en la emulsión empapada y que lleva consigo los productos de la reacción fuera de la emulsión.

El agua destilado es por supuesto un disolvente ideal porque no contiene otros compuestos disueltos que afectan el transcurso de la reacción. En los laboratorios en las investigaciones sobre los reveladores se usa el agua destilado pero en la práctica fotográfica en la mayoría de los casos basta trabajar con el agua común o hervida, o filtrada.

El procedimiento de la preparación del revelador siempre es el mismo. Primero disolvemos el agente revelador en el agua que puede contener una leve cantidad del sulfito de sodio. Como ya hemos mencionado con 0.14 – 0.5 g para 1 L de solución es una cantidad suficiente para que el sulfito forme enlaces con el oxígeno contenido en el

agua. Después a la disolución añadimos una mayor cantidad de sulfito de sodio para que proteja el revelador de la oxidación por el oxígeno en el aire. Con el álcali que añadimos consecuentemente la disolución se vuelve un oxidante activo. El álcali se añade posteriormente al sulfito para obtener un pH necesario para los fines del revelador.

Para hacer las pruebas de las propiedades reveladoras en diferentes sustancias – u otramente dicho pruebas del potencial redox de los agentes reveladores – basta con preparar un revelador que contiene sólo el agente revelador y un álcali mediano-fuerte. Un álcali mediano-fuerte más común y accesible en las tiendas es el carbonato de sodio Na_2CO_3 .

El carbonato de sodio se puede encontrar bajo la nombre de soda o soda de lavado, se trata de los cristales de carbonato de sodio decahidratado. En este caso hay que contar con una menor cantidad del carbonato de sodio a causa del agua. Entonces si usamos la soda de lavado, hay que añadir la cantidad de carbonato de sodio indicada multiplicada por 2.7.

Otra fuente del carbonato de sodio es el bicarbonato de soda. Al calentar el bicarbonato de soda durante 10-15 minutos en una olla lo transformamos en el carbonato de sodio. Esta reacción es muy activa, al alcanzar la temperatura adecuada para el transcurso de la reacción, en el polvo empiezan a formarse unos pequeños vulcanes o fuentes. Es más seguro dejar transcurrir la reacción bajo la tapadera de una olla y solamente de vez en cuando revisar el estado de la reacción. Una vez efectuada la reacción los vulcanos cesan de formarse, eso es la señal que indica la transformación del bicarbonato de soda en el carbonato de sodium. Durante la reacción también se reduce el volumen de la sustancia, es necesario pues contar con este hecho y para obtener una cierta cantidad del carbonato de sodium dejar reaccionar un múltiple de 1.6 del bicarbonato de soda.

Como fuente de los agentes reveladores también puede servir la naturaleza, los

productos comestibles o farmacéuticos. En la búsqueda de los agentes reveladores en nuestros alrededores es importante descifrar la composición química de los productos, plantas, medicamentos etc. y fijarse si no contienen algunos compuestos reveladores (con el potencial redox) u otramete dicho con la estructura correspondiente a la ley Kendall-Pelz. A veces basta con buscar la estructura de la molécula en una enciclopedia. El segundo paso consiste en saber que cantidad de la sustancia reveladora contiene el producto en prueba. Es importante que la concentración del agente revelador sea suficientemente grande. El tercer paso clave es probar la disolubilidad del producto en el agua, eventualmente en el alcohol, y también si el producto se descompone al llevarlo al punto de ebullición.

Puesto que algunos compuestos de origen vegetal se repiten con frecuencia en diferentes especies, al encontrar un agente revelador en una planta es importante investigar si por si acaso otra variedad no contiene mayor concentración de la sustancia activa. **Por ejemplo el ácido cafeico se encuentra en mucho más altas concentraciones en la menta o el tomillo que en el mismo café.**

Para la extracción de la sustancia reveladora procedemos de manera siguiente: en el caso que la sustancia es soluble en el agua y resistente a la temperatura hasta 103°C, la extraemos por la manera de una infusión caliente o un breve hervido (un par de minutos). Si la sustancia en prueba es soluble en el agua pero se degrada con la temperatura alta, la extraemos por medio de una infusión fría. La infusión fría puede durar desde 20 horas hasta una semana, depende de la solubilidad de la sustancia en el agua.

En el caso que la sustancia en prueba es poco soluble en el agua vamos a usar como el disolvente el alcohol. Dado que el alcohol es inflamable, la extracción se hace al frío. También podemos combinar ambos métodos y efectuar la extracción en una mezcla de alcohol y agua. Podemos usar un alcohol barato pero siempre hay que revisar si este no

contiene aromatizantes o colorantes.

Si obtenemos la sustancia por la extracción en alcohol, para la preparación del revelador hay que disolver el extracto en el agua. Puesto que la mayoría de los álcalis se disuelve difícilmente en el alcohol, el procesado no se puede efectuar en una solución de alcohol. Además el alcohol no llega a empapar la capa de gelatina.

Ya sabemos que para que la solución con la sustancia reveladora empiece a efectuarse, es menester que el revelador sea alcalino. En el caso de los agentes reveladores con un potencial redox bajo hay que obtener por el medio de un álcali mediano-fuerte una solución con el pH cerca de 9-10. Para hacer pruebas de las sustancias reveladoras podemos usar un pH-metro para piscinas común que es asequible y tiene una escala suficiente. Si no podemos medir el pH de la solución en la mayoría de los casos la cantidad de 40-70g de carbonato de sodio, o eventualmente 100-200g de la soda de lavado (carbonato de sodio decahidratado), para 1 L de la solución del revelador es suficiente para que empiece la reacción del revelado.

Velocidad del revelado y Superaditividad

Hay múltiples factores que influyen en la velocidad del procesado además de la composición del revelador por ejemplo la sensibilidad de la película y tipo de la emulsión fílmica, la temperatura del revelado, la agitación del revelador etc. En el caso de variación de uno de los factores, la duración del revelado puede cambiar.

Para poder deducir el tiempo necesario del revelado en un revelador procedimos de la siguiente manera. Todas las pruebas iniciales efectuamos bajo la temperatura de 20°C y con una agitación uniforme e constante. Primero hay que averiguar cual es la actividad del revelador y si la premisa teórica sobre la sustancia reveladora es correcta. En una pequeña cantidad de la solución preparada sumergimos una tira de la película directamente expuesta a la luz y contamos el tiempo necesario para que la película visiblemente ennegrezca. Para poder bien controlar el resultado esta operación podemos efectuar bajo una luz débil.

El tiempo medido final en el que la película ennegrezca multiplicamos por 7, así obtenemos un tiempo aproximado de la duración del revelado t_n . Para precisar el resultado haremos otras pruebas con una película correctamente expuesta en la cámara con diferentes tiempos de exposición. El material fílmico exponemos en la cámara según la sensibilidad de la película indicada y de tal modo que la película contenga toda la escala tonal de brillos y sombras. Fotografiamos o filmamos una mira de escala de grises vertical ("gray scale chart") o directamente una imagen con una variación parecida. Lo mejor es hacer más tomas para que la cinta fílmica mida al rededor de 15 cm. Antes del revelado cortamos la película en tres pedazos de tal manera que no se desprendan completamente. Después revelamos. Ambos pasos, la separación de la película y el revelado ocurren en la oscuridad total.

Después de un tiempo que corresponde a los 60% del tiempo aproximado del

revelado sacamos el primer pedazo de la película, después de un 100% del tiempo aproximado sacamos el segundo pedazo y después de los 150% del tiempo aproximado sacamos el tercero. Cada de las partes inmediatamente después de sacarla del revelador sumergimos en el fijador. Luego de fijarlas las comparamos para ver si están bien reveladas y si las partes oscuras de la imagen no son demasiado ennegrecidas. El mejor tiempo de revelado definimos por interpolación basada sobre los tiempos de prueba.

$$t_1 = 0.6 \cdot t_n$$

$$t_2 = t_n$$

$$t_3 = 1.5 \cdot t_n$$

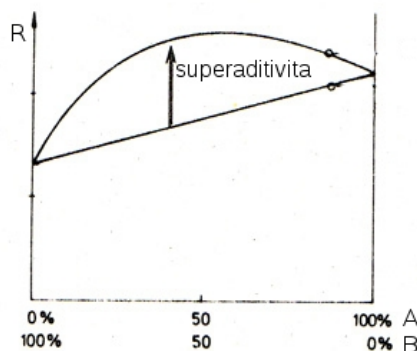
t1, t2, t3 son tiempos de prueba del revelado

Durante los experimentos con las sustancias reveladoras puede pasar que la reacción se produce muy lentamente y el tiempo total del revelado supera hasta 30 min. Esto se debe a la baja actividad y un potencial redox débil de la sustancia reveladora. Al añadir otra sustancia reveladora al revelador poco activo, es posible reducir el tiempo del revelado y aumentar su efectividad. En un revelador sin conservantes en el caso de muy largos tiempos de revelado (hasta más que 30-40 min) hay un riesgo de degradación del revelador. Frecuentemente se degrada el mismo agente revelador lo que resulta en una efectividad reducida o ninguna del revelador.

La sustancia reveladora la mas común, o la que a menudo se añade en los reveladores de origen vegetal, es el ácido ascórbico también llamado la vitamina C. Este ácido en una cantidad de 6 -15 g por 1 L del revelado puede considerablemente reducir el tiempo final del revelado. En algunos casos el tiempo se reduce hasta menos del 50% del tiempo del revelado con reveladores que contienen sólo un agente revelador.

Los reveladores basados en dos agentes reveladores también son comunes entre los reveladores comerciales (hay toda una gama de reveladores metol-hidroquinona o fenidona-hidroquinona). El aumento de la efectividad en este tipo de reveladores

corresponde al fenómeno de la superaditividad. Cada sustancia reveladora aislada tiene cierta efectividad limitada que le permite revelar la película en un tiempo determinado por su potencial redox pero si las sustancias actúan juntas, su actividad supera sus propios potenciales redox (Imagen 7).



Superaditividad. R – velocidad de la reacción, A – cantidad del 1^{er} agente revelador, B - cantidad del 2^{do} agente revelador

Imagen 7

El fenómeno de superaditividad está relacionado con la definición del agente revelador según la ley Kendall-Pelz. La superaditividad se produce en el caso que una de las sustancias reveladoras tiene la estructura Kendall que sólo contiene los radicales -OH. La segunda puede ser tanto de estructura Kendall como de Pelz pero siempre tiene que contener ambos tipos de radicales -OH y -NH₂, -NHR o -NR₁R₂. La ausencia del radical -OH es inadmisibles⁹.

Durante el procesamiento primero entra en la reacción la sustancia reveladora con el grupo amino, consecuentemente el agente revelador de estructura Kendall que sólo contiene los radicales de grupo hidróxido regenera el primer agente revelador que se había oxidado.

Esta regeneración mutua entre los agentes reveladores dada por la superaditividad no sólo permite la aceleración del revelado sino también impide el agotamiento precoz/prematuro del revelador.

⁹ Mason, Leslie Frederick Alfred, *Photographic Processing Chemistry*, Focal Press, London, 1975, p. 29, p. 103.

Parodinal

Conseguir la sustancia reveladora es aparte de la investigación sobre los agentes reveladores de origen vegetal u otros contenidos en los productos comestibles, cosméticos y otros es también posible por la síntesis. Esta investigación requiere un análisis detallado de la sustancia en prueba y conocimientos profundos en química. Por esta razón nos vamos a dedicar sólo a un ejemplo de síntesis que es la preparación del revelador tipo Rodinal en condiciones caseras por la síntesis del paracetamol. El agente revelador en el Rodinal es p-aminofenol que podemos obtener por la síntesis del acetaminofeno, la sustancia activa de los analgésicos como el paracetamol etc.



Comparación de las estructuras de las moléculas de p-aminofenol (1.) y acetaminofen (2.)

Imagen 8

Es sabido que el p-aminofenol (la base de Rodinal) se usa corrientemente en la industria farmacéutica para la fabricación del acetaminofen contenido en el paracetamol¹⁰. Pero también es posible una reacción inversa que es de reducir la acetamida (en una solución fuertemente alcalina) y volverla p-aminofenol. La síntesis del p-aminofenol requiere entonces un álcali fuerte como es por ejemplo el hidróxido de sodio.

Los cristales del hidróxido de sodio se usan comúnmente en el destape del alcantarillado, entonces son fácilmente alcanzables en la droguería. El hidróxido de sodio es un álcali fuerte, en el contacto con la piel puede causar una quemadura, por eso es necesario tomar todas las precauciones durante la manipulación con él y calzar guantes de goma. Además esta sustancia en elevada cantidad puede ser tóxica y provocar la disfunción de hígado. Más informaciones sobre los riesgos de toxicidad del paracetamol

¹⁰ Viz Ellis, Frank, *Paracetamol: a curriculum resource*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002 ISBN 0-85404-375-6. p. 12

es posible obtener en prospecto del medicamento.

Para la preparación del revelador vamos a necesitar:

15 g de acetaminofen (30 pastillas de paracetamol, Panadol etc.)

250 mL de agua

50 g de sulfito de sodio

20 g de hidróxido de sodio

La fuente más conveniente del acetaminofen es el paracetamol en las cápsulas. En este caso cuidadosamente abrimos la cápsula y el polvo contenido adentro vaciamos en el agua caliente. El acetaminofen es poco soluble en el agua por eso es mejor calentarlo. Diluimos el polvo entero y dejamos enfriar el agua hasta la temperatura ambiente. Luego en la disolución añadimos el sulfito de sodio que sirve para impedir la oxidación del p-aminofenol que se va formar en el paso siguiente. Despacio vamos añadiendo el hidróxido de sodio y constantemente removemos la solución hasta disolver todo. La disolución del hidróxido de sodio en el agua es una reacción muy activa durante la cual se expulsa una considerable cantidad de calor. Una vez lista la disolución la vertemos en una botella oscura, cerramos y dejamos reposar en oscuridad de 3 a 7 días. Es importante expulsar el aire de la botella que podría provocar la oxidación del p-aminofenol y así dañar el revelador.

La síntesis de p-aminofenol a partir del paracetamol transcurre muy despacio. Durante la transformación la disolución va cambiar de colores desde el amarillo hasta el marrón y rosáceo. Menos que en una semana el revelador se transformará en Rodinal.

En el caso que no se puede conseguir el paracetamol en las cápsulas, es necesario pulverizar las pastillas al estado polvo y después como en el primer caso diluirlo en el agua caliente. Luego hay que filtrar la disolución a través de varias capas de gasa para que el revelador se limpie de los coágulos borrosos que se forman a causa de adhesivos

usados en los comprimidos y las pastillas (el almidón etc.). Continuamos como en el primer caso de la síntesis de p-aminofenol.

Otra posibilidad de extracción de la acetaminofena a partir de las pastillas es diluirlas en una pequeña cantidad de alcohol. Así preparada la solución tiene que limpiarse por filtración de los adhesivos y dejar evaporar al sol y aire libre. En ningún caso no efectuamos la evaporación al fuego pues el alcohol es inflamable y así corremos el riesgo de quemar también la acetaminofena. Luego de la evaporación se forman unos cristales rosáceos de pura acetaminofena que podemos usar para la preparación del revelado como en el primer caso.

La durabilidad de un revelador preparado de esta manera es de 3 meses, lo que permite preparar una cantidad que se puede tener en reserva. La dilución y los tiempos de revelar corresponden al Rodinal comercial, es entonces posible seguir las indicaciones en las instrucciones de Rodinal. Esta es también la razón porque se llama a este tipo de revelador el Parodinal.

Recetario fotográfico

En esta parte publicamos algunos ejemplos de preparación de los reveladores de origen vegetal. Las proporciones corresponden aproximadamente a un litro de revelador. El procesado transcurre a la temperatura de 20°C. Todos pueden adaptar la receta según sus necesidades. Como unidad de medición nos servimos de una cucharita ligeramente colmada.

Revelador de café

En el orden indicado añadir a 1 L de agua:

café instantáneo (tipo Nescafé) 7-12 cucharitas

carbonato de sodio 2, 5 – 5 cucharitas (en el caso de soda de lavado 7 – 13)

vitamina C 1 – 3 cucharitas

El tiempo de revelado 15 min a la temperatura de 20°C.

Revelador de papa

Cocinar 6-7 papas medianas en un litro de agua sin sal. Preparar una cena con las papas y el agua dejar enfriarse y luego añadir 7 cucharitas de soda de lavado. El tiempo de revelado es 30 min a la temperatura de 20°C. Para acelerar el proceso es posible añadir 2 cucharitas de la vitamina C, después el tiempo de revelado es 10 – 12 min a la misma temperatura.

Revelador de rhus typhina

Durante la noche dejar reposar 200 – 300 g de rhus typhina en una solución de agua y alcohol (proporción del alcohol y agua es 1:5). Aparte preparar una solución de soda de lavado (6-7 cucharitas) y de agua (250 mL). Una vez la infusión de rhus typhina lista la filtramos a través de un filtro de papel para café y mezclamos ambas soluciones. El tiempo de revelado es 12-15 min a la temperatura de 20°C.

Revelador de corteza de la conífera

Machacar la corteza de la conífera, mezclar con agua (1 L) en proporción respectiva 1:2 y hervir. La infusión enfriada filtrar a través del filtro para café y añadir 11

cucharitas de soda de lavado y 1 cucharita de la vitamina C. El tiempo de revelado es 8-11 min a la temperatura de 20°C.

Bibliografía

Adams, Ansel *The Negative*, Little, Brown and Co. 2002

Bijelkhagen, Hans I. *Silver-Halide Recording Materials: for Holography and Their Processing*. Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995

Ellis, Frank, *Paracetamol: a curriculum resource*. Cambridge: Royal Society of Chemistry 2002 ISBN 0-85404-375-6.

Haist, Grant, *Modern Photographic Processing*, John Wiley & Sons Inc 1979

Mason, L.F.A., *Photographic Processing Chemistry*, Focal Press, London 1975

Schlemmer, Jan, *Technologie fotografie*, Statní pedagogické nakladatelství, Praha 1972

Šimek, Jaroslav, *Fotografie v teorii a praxi*, Práce, Praha 1970

Williams, Scot, *The Chemistry of Developers and the Development Process* In The Focal Encyclopedia of Photography 4th edition, Taylor&Francis 2007