



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in  
*Scienze chimiche per la Conservazione e il Restauro*  
ordinamento DM 270/04

Tesi di Laurea  
Caratterizzazione di negativi fotografici d'Archivio  
mediante tecniche analitiche non invasive e  
sperimentazione di tecniche di pulitura mediante  
plasma atmosferico.

*Relatore*

Ch. Prof. Paolo Ugo

*Correlatore*

Ch. Prof. Paolo Scopece

*Laureando*

Laura Brunello

Matricola 828381

Anno Accademico  
2016/ 2017



## Indice:

### 1. Scopo della tesi

## INTRODUZIONE

### 2. I negativi nella fotografia

#### 2.1. Storia dei procedimenti fotografici negativi

#### 2.2. Struttura e Composizione di un negativo

##### 2.2.1. Supporto

##### 2.2.2. Strato dell'emulsione fotosensibile

##### 2.2.3. Strati protettivi e antialone

#### 2.3. Le fasi di formazione dell'immagine negativa e i principi fotochimici a esse connesse

##### 2.3.1. Esposizione e formazione dell'immagine latente

##### 2.3.2. Sviluppo dell'immagine latente

##### 2.3.3. Arresto

##### 2.3.4. Fissaggio

##### 2.3.5. Lavaggio e asciugatura

### 3. Cause di degrado

#### 3.1. Degrado chimico

#### 3.2. Degrado fisico

#### 3.3. Degrado biologico

#### 3.4. Degrado fotochimico

## PARTE SPERIMENTALE

### 4. Metodologie di indagine diagnostica applicate ai negativi

#### 4.1. Tecniche fotografiche in luce visibile e UV

#### 4.2. Microscopia ottica

#### 4.3. Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR)

#### 4.4. Microscopia elettronica a scansione (SEM) e Spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)

#### 4.5. Sorgenti al plasma

### 5. Risultati e discussione

#### 5.1. Schede tecniche e caratterizzazione preliminare dei campioni

##### 5.1.1. Scheda del campione F9

5.1.2. Scheda del campione F10

5.1.3. Scheda del campione L11

5.1.4. Scheda del campione L12

5.1.5. Scheda del campione L13

5.1.6. Scheda del campione L14

5.1.7. Scheda del campione L15

5.1.8. Scheda del campione N16

5.1.9. Scheda del campione N17

5.1.10. Scheda del campione N18

5.1.11. Scheda del campione N19

5.2. Trattamento con il plasma atmosferico

6. Conclusioni

7. Bibliografia e Sitografia

8. Appendice

## 1. Scopo della tesi

I negativi fotografici hanno avuto sempre un ruolo secondario, se non marginale nella storia della fotografia e dell'arte in generale. Proprio per questa ragione sono stati mal conservati e il loro degrado è poco studiato. Infatti se buone informazioni si hanno a riguardo della loro composizione, tuttavia poco si sa dei processi di degrado in cui incorrono nel corso del tempo. Se infatti ci si è resi conto tardivamente dell'importanza storica e artistica dei positivi fotografici, solo negli ultimi anni i negativi sono diventati oggetto di campagne di restauro e messa in sicurezza al pari dei positivi.

Lo scopo di questa tesi è quindi quello di analizzare in primis la composizione di pellicole fotografiche e lastre di vetro risalenti alla seconda metà del '900, cercando poi di individuare i processi di degrado che si sono sviluppati soprattutto a causa di una conservazione non corretta.

I manufatti sono generalmente costituiti da un supporto su cui viene stesa l'emulsione fotografica che viene impressionata dalla luce creando l'immagine negativa. E i problemi che si riscontrano riguardano in particolare l'emulsione fotografica che, a contatto con l'ambiente, può essere facilmente ossidata da ossidi e solfuri d'argento. Mentre lo stesso supporto, sia esso flessibile o in vetro, può produrre con il degrado sostanze che danneggiano l'emulsione fotografica impedendone quindi la leggibilità.

Infine si è tentato di sperimentare un nuovo metodo di pulitura dei negativi mediante l'applicazione di un plasma atmosferico a bassa temperatura sviluppato recentemente proprio per i beni culturali. Lo scopo è stato quindi quello di cercare una metodologia alternativa a quelle impiegate solitamente e non del tutto adatte ai negativi fotografici.

La sperimentazione è stata supportata dall'impiego di tecniche di indagine non invasive quali, fotografie in luce visibile, radente e UV, microscopia ottica, spettroscopia ATR, microscopia elettronica SEM-EDX.

## INTRODUZIONE

La fotografia ha sempre avuto difficoltà ad essere considerata come bene culturale a pieno titolo, la sua natura tecnica l'ha spesso declassata a mera fotocopia della realtà, senza riconoscere in essa nessun processo creativo.

Fin dai primi decenni dello scorso secolo, periodo in cui la fotografia entrò prepotentemente a far parte degli usi e costumi collettivi, essa suscitò un dibattito nel mondo della cultura: ci si chiedeva infatti se la fotografia fosse un semplice strumento di comunicazione, un documento o un'opera d'arte.

Il dibattito riguardava quindi la definizione della specifica identità della fotografia e in particolare dagli anni '70 molti studiosi e teorici hanno tentato di definirne un'ontologia. La fotografia, insieme al cinema, è la sola immagine che presenta una continuità fisica diretta tra oggetto e supporto; non si tratta più di un'immagine ottenuta per imitazione, come avveniva nelle tecniche d'arte tradizionali, ma di un'impronta dell'oggetto ottenuta tramite un'operazione chimica e fisica su carta sensibile (Bajac, 2011).

Questa definizione di *impronta* del reale diede un'identità precisa della fotografia e permise la sua legittimazione culturale.

In seguito alla presa di coscienza della fotografia come bene culturale, si è dovuto prendere in considerazione il problema della conservazione e del restauro di questo patrimonio. Numerosi sono stati i processi e le tecniche fotografiche sperimentati e grandissima è stata la varietà dei materiali impiegati in fotografia, di conseguenza altrettanto numerosi e differenti sono i loro degradi nel tempo.

Come risposta a questa nuova considerazione della fotografia e in seguito alla presa di coscienza della mancanza di adeguati sistemi di conservazione e restauro, si è sviluppata una disciplina scientifica per lo studio e la tutela dei materiali fotografici.

Le direttive di questa disciplina sono state tracciate principalmente da due Paesi: Stati Uniti d'America e Francia, che per primi hanno compreso l'importanza della salvaguardia della fotografia. In particolare l'*Image Permanence Institute* (IPI) creato nel 1985 presso il Rochester Institute of Technology nello stato di New York, il dipartimento sui materiali fotografici del *Centre de recherche sur la conservation des collections* inaugurato nel 1974 a Parigi e l'*Atelier de restauration et de conservation des photographies* creato nel 1983 sempre a Parigi.

In Italia sono presenti realtà legate soprattutto alla musealizzazione dei materiali fotografici, quali: il Museo nazionale Alinari della fotografia (MNAF) a Firenze, il Fotomuseo Giuseppe Panini a Modena nati entrambi per salvaguardare collezioni private. Nel 2004 a Cinisello Balsamo è stato aperto anche il Museo di fotografia contemporanea (MFC) che espone importanti collezioni di autori dal secondo dopoguerra ad oggi.

La recente affermazione della tecnologia digitale ha segnato un punto di netto distacco dalle tecniche fotografiche tradizionali, e ha messo ulteriormente in luce la fragilità dei materiali fotografici utilizzati in passato. Le fotografie sono la testimonianza non soltanto di un estro creativo di un particolare artista, ma anche di avvenimenti, di cronaca e di costume locale legati alla storia e alla cultura sociale. Si tratta di un patrimonio storico-culturale costituito da stampe su carta, negativi su vetro, pellicole fotografiche e microfilm che necessitano di adeguate conoscenze e sistemi di conservazione.

## 2. I negativi nella fotografia

### 2.1. Storia dei procedimenti fotografici negativi

Il negativo nella fotografia è un'immagine fotografica che presenta un'inversione di chiaroscuro rispetto al soggetto fotografato; esso viene usato come originale per la produzione di molteplici stampe positive.

Fu William Henry Fox Talbot nel 1833 nella sua tenuta in Inghilterra, a condurre i primi esperimenti che portarono alla produzione delle immagini che oggi definiamo negative. Talbot si rese conto che un foglio di carta con uno strato superficiale di sali d'argento, precedentemente imbibito in una soluzione acquosa di cloruro di sodio, si anneriva in proporzione alla quantità di luce che riceveva.

Egli sperimentò inoltre che ponendo a contatto la carta sensibilizzata con oggetti, foglie, fiori si formava sulla superficie del foglio un'immagine dai toni invertiti: l'oggetto che nella scena reale era chiaro, appariva scuro e viceversa. Talbot chiamò questi esperimenti *photogenic drawings* (*disegni fotogenici*) (Fig.1).

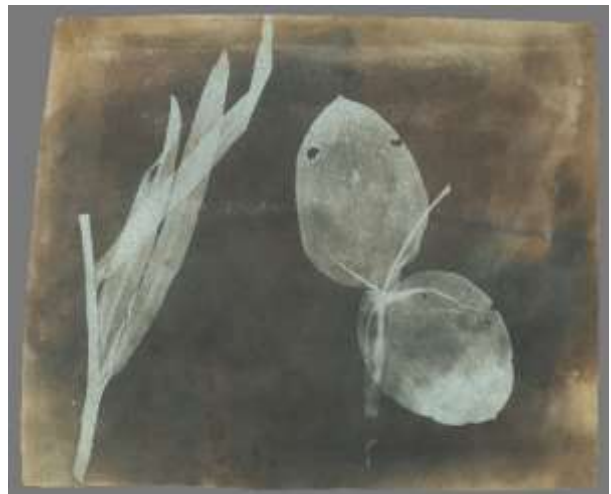


Figura 1 *Leaves of Orchidea*, H.F. Talbot, 1839, disegni fotogenici, negativo su carta, [getty.edu](http://getty.edu)

Il passo successivo che riuscì a compiere Talbot fu quello di costruire una piccola camera ottica<sup>1</sup> con la quale nel 1835 riuscì ad ottenere un negativo su carta raffigurante l'interno di una stanza. Capi

inoltre che si potevano ottenere più copie positive da uno stesso negativo, segnando con questa intuizione l'inizio della moderna fotografia (Berselli & Gasparini, 2000). Egli infatti comprese che se il negativo veniva messo in contatto con un altro foglio sensibilizzato allo stesso modo ed esposto alla luce, i toni di questo secondo foglio venivano resi normali dall'inversione e corrispondevano ai valori reali. Il secondo foglio è quindi il positivo, chiamato comunemente stampa (Baldwin, 1991).

---

<sup>1</sup> La camera oscura, anche detta camera obscura, camera ottica o fotocamera stenopeica, è un dispositivo ottico composto da una scatola oscurata con un foro stenopeico sul fronte e un piano di proiezione dell'immagine sul retro.



Il difetto maggiore di questa tecnica era l'instabilità dell'immagine in quanto non veniva fissata<sup>2</sup> e quindi i sali d'argento continuavano a essere sensibili all'azione della luce. L'immagine con il tempo si anneriva completamente e scompariva.

Ma il progresso scientifico aiutò a migliorare i photogenic drawings di Talbot, infatti nel 1819 l'astronomo e scienziato John Herschel aveva scoperto le proprietà del tiosolfato sui sali d'argento. Il tiosolfato permetteva il processo di fissaggio, in quanto rimuoveva i sali d'argento non impressionati dalla luce.

L'unione degli studi di Talbot e Herschel permise di rendere le immagini permanenti, e quindi di creare il primo procedimento fotografico stabile per produrre negativi che potessero essere impiegati per la produzione di stampe positive.

Talbot descrisse il procedimento alla Royal Society di Londra il 31 gennaio del 1839 e nel 1841 brevettò il procedimento chiamandolo *calotipia* (Fig.2).

A Herschel invece viene attribuita l'introduzione dei termini *positivo* e *negativo* (Berselli & Gasparini, 2000).

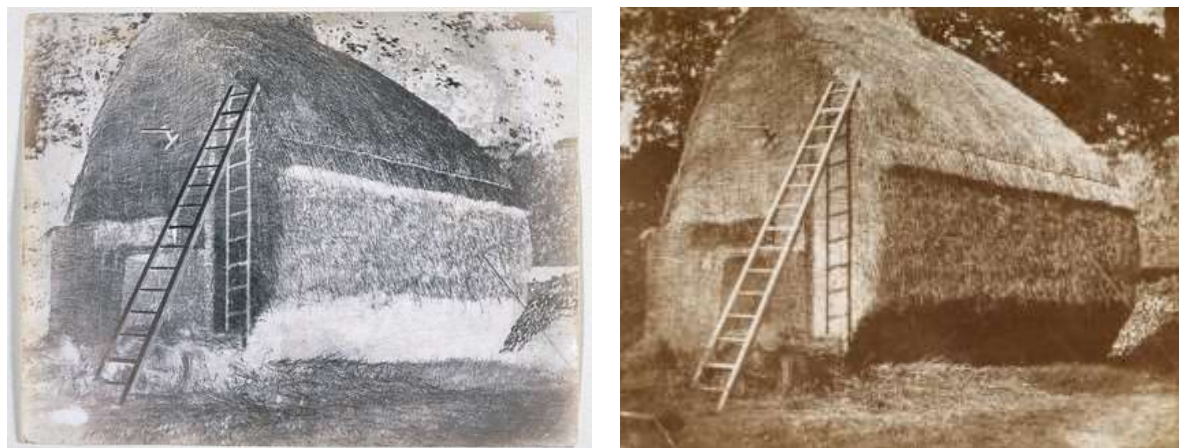


Figura 2 *The Haystack*, H.W.Talbot, 1844, Wiltshire  
calotipo negativo(sx) e stampa (dx)  
gettyimage.it

La tecnica calotipica venne utilizzata soprattutto in Inghilterra, Scozia e Francia e a causa dei suoi lunghi tempi di esposizione veniva impiegata soprattutto nella fotografia paesaggistica e architettonica. Si trattava di una tecnica che utilizzava la carta come supporto, questo comportava vantaggi in quanto le foto erano facili e leggere da trasportare. Inoltre i negativi potevano essere sensibilizzati con i sali d'argento in precedenza, essere esposti asciutti o umidi

---

<sup>2</sup> Fissaggio: operazione che asporta quella parte dello strato che non è stata sensibilizzata dalla luce, al momento dell'esposizione.

e sviluppati in seguito. Tutti questi vantaggi fecero sì che la calotipia fosse molto impiegata dai fotografi che viaggiavano.

La procedura calotipica per negativi su carta prevedeva una serie di passaggi progressivi, che comprendeva la sensibilizzazione con sali d'argento, lo sviluppo di un'immagine latente invisibile con agenti chimici e il fissaggio del negativo con tiosolfato (Valverde, 2005).

Per ottenere il positivo calotipico si ricorreva alla tecnica dello sviluppo a contatto con carta salata<sup>3</sup>. Questo processo consisteva nel porre a contatto diretto il negativo con un foglio di carta salata ed esporre il tutto alla luce del sole (Fig.2). L'immagine positiva che si viene a formare è quindi dovuta all'esposizione e non all'impiego di agenti chimici.

Un importante variazione della tecnica calotipica inventata da Talbot fu quella di Gustave Le Gray del 1851, il quale impregnò la carta con la cera prima di sensibilizzarla con i sali d'argento (Valverde, 2005). Questo passaggio in più, rendeva la carta più resistente e permise l'utilizzo di una più sottile. Inoltre questa variazione permetteva ai fotografi di sviluppare i negativi anche in seguito e non all'istante, come invece richiedeva il metodo tradizionale.

Un nuovo passo nella storia della fotografia fu fatto nella metà del 1800, quando venne utilizzato il vetro come supporto per i negativi. Questo nuovo supporto permetteva infatti di ottenere positivi più ricchi di dettagli rispetto ai negativi su carta.

Il primo a sperimentare il nuovo supporto fu Claude Felix Abel Niépce de Saint-Victor nel 1847, il quale impiegò l'albumina come legante per far aderire i sali d'argento alla lastra in vetro (Fig.3). Il suo intento era quello di approfondire le tecniche condotte in precedenza dal cugino Nicéphore Niépce e questa nuova tipologia di negativo prese il nome di *niépceotypes* (Berselli & Gasparini, 2000).

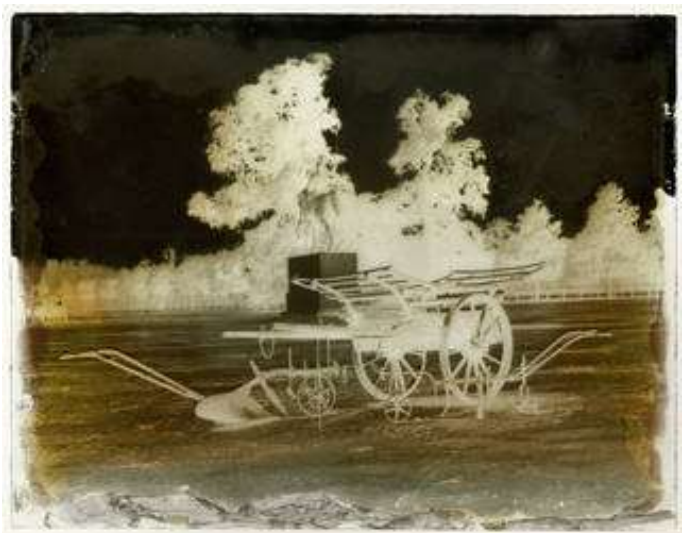


Figura 3 *Landbouwinstrumenten*, Claude-Marie Ferrier, 1851, negativo su lastra di vetro all'albumina, Rijksmuseum Amsterdam

---

<sup>3</sup> Carta salata: fogli di carta che vengono intrisi prima in una soluzione acquosa di cloruro di sodio e poi di nitrato d'argento. La combinazione fra le tue sostanze dava origine al cloruro d'argento che ha la proprietà di annerire alla luce.

Il niépceotypes non ebbe però grande diffusione, in quanto permetteva di produrre positivi ricchi di dettagli, ma il negativo presentava grossi problemi di conservazione: l'albumina tendeva a sollevarsi dal supporto di vetro.

Questa tecnica venne presto soppiantata da quella al *collodio umido (wet collodion)* messa a punto nel 1851 da Frederick Scott Archer (Fig.4). Archer impiegò il collodio al posto dell'albumina come legante da stendere sulla lastra di vetro, si trattava di una sostanza che venne scoperta nel 1847 e che era impiegata in campo medico come cicatrizzante (Berselli & Gasparini, 2000).

Il nome deriva dal fatto che bisognava esporre e sviluppare le lastre quando il collodio era ancora umido per ottenere un buon negativo, e ciò comportava che la maggior parte delle foto fatte con questa tecnica fossero ambientate all'interno di uno studio.



Figura 4 Wet plate collodion (negativo su lastra di vetro al collodio), Image Parmenence Institute, graphicatlas.org

Per ovviare questa limitazione nel 1860 vennero messi in commercio negativi al *collodio secco*, che potevano essere usati anche a distanza di tempo (Berselli & Gasparini, 2000).

L'impiego di un legante e di un supporto differente permise di ottenere risultati migliori rispetto alla calotipia e di superare il problema del distacco dell'emulsione causato dall'albumina. Inoltre i negativi, una volta fissati e lavati, venivano protetti con uno strato di vernice (gomma sandracca o gommalacca) rendendoli molto stabili nel tempo.

Le stampe positive che venivano prodotte erano della stessa grandezza della lastra di vetro perché si trattava sempre di un processo di sviluppo a contatto, utilizzando però carta albuminata<sup>4</sup> al posto della carta salata.

Dopo i grandi risultati ottenuti con l'introduzione del collodio, le tecniche fotografiche fecero un ulteriore passo in avanti con l'impiego della gelatina. Non si trattava però di un semplice nuovo legante, ma della creazione della prima vera e propria emulsione fotografica. Nel 1871 il medico inglese Richard Leach Maddox pubblicò un articolo sul "British Journal of Photography" in cui presentava la ricetta di una nuova emulsione fotografica fatta con la gelatina, in cui la novità non era data solo dall'impiego di un nuovo legante rispetto al collodio, ma nella preparazione dei sali d'argento fotosensibili (Berselli & Gasparini, 2000).



*Figura 5 Studio portrait, unknown photographer, 1921, negativo su lastra di vetro alla gelatina, Image Permanence Institute, graphicatlas.org*

Se prima infatti bisognava utilizzare due soluzioni separate, un bagno in cloruro di sodio

e poi nitrato d'argento, ora bastava far sciogliere la gelatina con il bromuro di cadmio e nitrato d'argento, che reagendo formavano bromuro d'argento, sostanza fotosensibile.

L'emulsione alla gelatina oltre a migliorare notevolmente la qualità dell'immagine, portò altri vantaggi tra cui la commercializzazione di lastre di vetro alla gelatina pronte all'uso e durevoli nel tempo. Il primo a produrre e vendere le lastre fu la ditta *Wratten&Wainright* a Londra nel 1878, poi vi fu John Carbutt nel 1879 negli Stati Uniti e George Eastman che nel 1880 fondò la *Eastman Dry Plate Company* (Valverde, 2005).

Queste lastre alla gelatina erano più sensibili e quindi necessitavano di un tempo di esposizione nella camera inferiore a un secondo. Inoltre non era necessario svilupparle subito dopo

---

<sup>4</sup> Carta albuminata: il foglio veniva fatto galleggiare in una soluzione di albumina e cloruro di sodio. Dopo l'asciugatura veniva steso uno strato di soluzione di nitrato d'argento. La combinazione fra le tue sostanze dava origine al cloruro d'argento che ha la proprietà di annerire alla luce.

l'esposizione, permettendo così ai fotografi sia amatoriali che professionisti di scattare foto fuori dallo studio.

In seguito ci furono dei tentativi di miglioramenti alla ricetta elaborata da Maddox, in particolare nell'aumento della fotosensibilità. Le lastre alla gelatina infatti erano parzialmente sensibile allo spettro luminoso, e per questo definite *ortocromatiche*, in quanto erano sensibili a tutti i colori ad eccezione dell'arancione e del rosso.

Durante il 1890, grazie alle ricerche condotte dal chimico Hermann Wilhelm Vogel, si riuscì a creare un'emulsione sensibile a tutte le lunghezze d'onda e quindi a tutti i colori dello spettro. Queste vennero chiamate *pancromatiche*, e riuscivano a tradurre in bianco e nero le lunghezze d'onda di tutti i colori dello spettro (Berselli & Gasparini, 2000).

Lo sviluppo dei positivi avveniva sempre attraverso la tecnica a contatto, tuttavia in contemporanea al diffondersi di negativi alla gelatina bromuro d'argento, vennero prodotti anche nuove tipologie di carte fotografiche:

- Carte al collodio e alla gelatina ad annerimento diretto, in cui l'immagine positiva viene a formarsi solo per effetto dell'esposizione alla luce solare
- Carte alla gelatina bromuro d'argento a sviluppo, in cui l'immagine positiva per essere visibile necessitava di uno sviluppo chimico.

Queste nuove tipologie di carte positive e negativi aiutarono notevolmente la diffusione della fotografia anche tra gli amatori e non più solo tra i professionisti.

L'evoluzione successiva nella storia dei negativi riguardò il supporto, infatti seppur il vetro fornisse immagini nitide e ricche di particolari, esso presentava problematiche riguardanti il peso e la fragilità. Si è quindi cercato nel corso del tempo, un materiale che avesse le stesse caratteristiche di trasparenza ma allo stesso tempo una maggiore flessibilità e leggerezza.

Il primo a pensare all'utilizzo di un supporto flessibile fu Alexander Parkes, il quale nel 1854 propose un supporto costituito da una serie di strati di collodio; tuttavia questa idea non trovò applicazione pratica (Valverde, 2005).

Ma un altro materiale creato nel 1846 da C. Schönbein, poteva essere impiegato come nuovo supporto: la nitrocellulosa.

La nitrocellulosa presa singolarmente non era utile come supporto fotografico, tuttavia acquisiva un impiego se mescolata con plasticizzanti; questo materiale prese il nome di *celluloide* dalla ditta che lo produceva: Celluloid Manufacturing Company di John Wesley Hyatt

in New Jersey (Valverde, 2005). Questa ditta produceva, oltre a palle da biliardo e pettini anche blocchi di celluloidi che venivano tagliati in fogli sottili.

John Carbutt prese questi fogli a base di nitrato di cellulosa e vi applicò un'emulsione alla gelatina, producendo il primo negativo plastico. Nel 1887 egli presentò il suo negativo alla Photographic Society of Philadelphia e al Franklin Institute (Valverde, 2005). Fu Carbutt inoltre a dare per primo le dimensioni dei 35 mm alle pellicole fotografiche, diventando poi lo standard per la maggior parte dei rullini.

La formula della celluloidi venne in seguito migliorata da Hannibal Williston Goodwin nel 1889, il quale brevettò un metodo per fabbricare un film sottile e trasparente a base di nitrato di cellulosa, che poteva essere arrotolato perché flessibile. Goodwin condivise la sua invenzione con la ditta E. & H.T. Anthony & Co. cominciando a produrre i primi rullini fotografici negativi con emulsione alla gelatina bromuro d'argento.

Nello stesso periodo anche la Eastman Kodak Company produceva e vendeva la stessa tipologia di un rullino, facendo sì che la celluloidi diventasse il supporto principale nella fotografia.

I nuovi rullini insieme alla vendita delle prime macchine fotografiche 'hand-held' (da



Figura 6 Esempio di pellicola di nitrato di cellulosa, [psap.library.illinois.edu](http://psap.library.illinois.edu)

tenere in mano) portarono alla massima espansione della fotografia amatoriale.

Anche la tecnica dello sviluppo dei positivi subì dei cambiamenti, inizialmente infatti i positivi venivano sviluppati tramite la tecnica a contatto utilizzata per il vetro, ma in seguito venne introdotta la nuova tecnica a ingrandimento: sistema di stampa fotografica che consiste nel proiettare, mediante un apposito apparecchio, un negativo su di una superficie sensibile, consentendo così di ottenere un formato più grande del negativo o della diapositiva originale (Corti & Gioffredi Superbi, 1995).

Il nitrato di cellulosa presentava problemi sia riguardanti la stabilità chimica nel tempo che l'elevata infiammabilità, quindi si è cercato un materiale sostitutivo che possedesse però le stesse qualità di flessibilità e trasparenza.

La soluzione venne trovata nell'acetato di cellulosa, che è stato utilizzato per la prima volta come supporto nei rullini nel 1897 (Valverde, 2005). Tuttavia a causa dell'elevato costo di produzione non ebbe un'immediata diffusione commerciale.

Dopo la fine della Prima Guerra Mondiale vennero portate avanti le ricerche sull'acetato di cellulosa: i primi rullini venduti erano costituiti infatti da diacetato di cellulosa, materiale che presentava caratteristiche inferiori al nitrato in quanto aveva la tendenza a rimpicciolirsi; in seguito venne usata una miscela di esteri dell'acetato di cellulosa (butirrato e propionato); infine durante gli anni 50 del 1900 il triacetato di cellulosa prese il sopravvento, in quanto i costi di produzione si erano abbassati notevolmente e presentava buone qualità meccaniche e di trasparenza.

Vennero prodotte quindi pellicole in acetato per tutti i tipi di macchine fotografiche, da quelle amatoriali a quelle professionali, marchiandole con il nome di *safety* in quanto non infiammabili (Fig.7).



Figura 7 Esempio di pellicola di acetato di cellulosa, [psap.library.illinois.edu](http://psap.library.illinois.edu)

La maggior parte dei positivi venivano sviluppati attraverso la nuova tecnica ad ingrandimento, già esposta per il nitrato di cellulosa, usando però carta alla gelatina bromuro d'argento politenata, ossia ricoperta da resina al polietilene.

Il problema dell'infiammabilità era risolto, tuttavia neanche l'acetato di cellulosa presentò buone caratteristiche di stabilità chimica nel tempo, quindi a partire dal 1960 l'acetato venne sostituito con il poliestere nella produzione di pellicole fotografiche. In particolare il termine generico poliestere si intendeva il polietilene tereftalato (PET), un polimero con elevate proprietà meccaniche, elasticità e trasparenza. Si trattava di un polimero completamente sintetico creato nel 1941 da chimici inglesi (Berselli & Gasparini, 2000), che non conteneva plasticizzanti e presentava un'ottima stabilità chimica nel tempo.

Tutt'oggi, grazie alle caratteristiche già elencate, le pellicole fotografiche vengono prodotte con questo tipo di poliestere.

## 2.2. Struttura e Composizione di un negativo

I negativi fotografici sono elementi complessi, costituiti da più strati in contatto tra loro, la cui formulazione non è sempre costante ma varia a seconda dell'epoca e della ditta produttrice. Si è quindi tentato di fare una prima distinzione basata sulla tipologia di negativi fotografici presi in esame in questa tesi.

In base quindi al materiale studiato si è deciso di affrontare l'argomento secondo la divisione seguente:

- Supporto
- Strato dell'emulsione fotosensibile (legante+ sostanze fotosensibili)
- Strati protettivi, antialone

### 2.2.1. Supporto

#### *Vetro*

Il vetro è un materiale inorganico ottenuto per solidificazione progressiva di miscele allo stato fuso, non accompagnata dalla cristallizzazione. Si tratta quindi di un solido amorfo, ossia che non possiede un reticolo cristallino ordinato ma gli atomi sono legati in modo disordinato attraverso legami covalenti. Non avendo una struttura ordinata non possiede neanche una temperatura di fusione precisa, in quanto non ci sono energie di legame specifiche.

Questa mancanza di struttura cristallina conferisce al vetro trasparenza e isotropia: omogeneità di proprietà in ogni sua direzione.

Poiché si tratta di un solido amorfo, la sua composizione viene solitamente espressa come percentuale dei singoli componenti e non come formula chimica.

I vetri vengono prodotti grazie alla presenza di una sostanza vetrificante, che può essere la silice o il l'anidride borica, e da una miscela di sostanze, solitamente ossidi metallici (di sodio, di potassio, di piombo, di calcio, di alluminio, ...etc.) (Mariani, 1974).

Le sostanze aggiunte alla sostanza vetrificante possono essere classificate in base alla loro funzione (UNEDI, 1980):

- Fondenti: abbassano la temperatura di fusione dell'ossido di silicio e migliorano la fluidità (la soda  $\text{Na}_2\text{O}$ , ossido di potassio  $\text{K}_2\text{O}$ )



- Stabilizzanti: aumentano le proprietà chimiche e meccaniche (ossidi di calcio CaO, bario BaO, magnesio MgO e zinco ZnO)
- Affinanti: aiutano l'eliminazione di difetti (nitrati alcalini e nitrati d'ammonio)
- Coloranti: che impartiscono una colorazione (ossidi di ferro, rame, cromo e cobalto)
- Decoloranti: che eliminano la colorazione dovuta ad impurità

La produzione del vetro avviene fondendo insieme una miscela omogenea di polveri, costituita in base alla tipologia di caratteristiche che si vogliono ottenere, a cui segue il processo di raffreddamento e i processi di lavorazione come la soffiatura, lo stampaggio, la colata...etc.

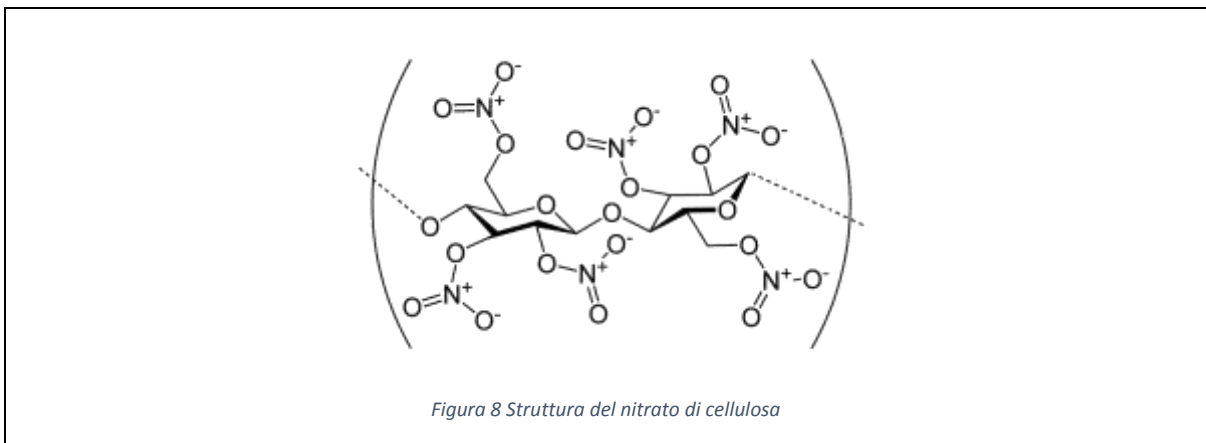
Oltre al più comune vetro silice-calce-soda esistono altri tipi di vetri, come quello al piombo, ai borosilicati e quelli speciali che si differenziano appunto per la presenza di particolari ossidi nel reticolo vetroso della silice.

### *Materie plastiche*

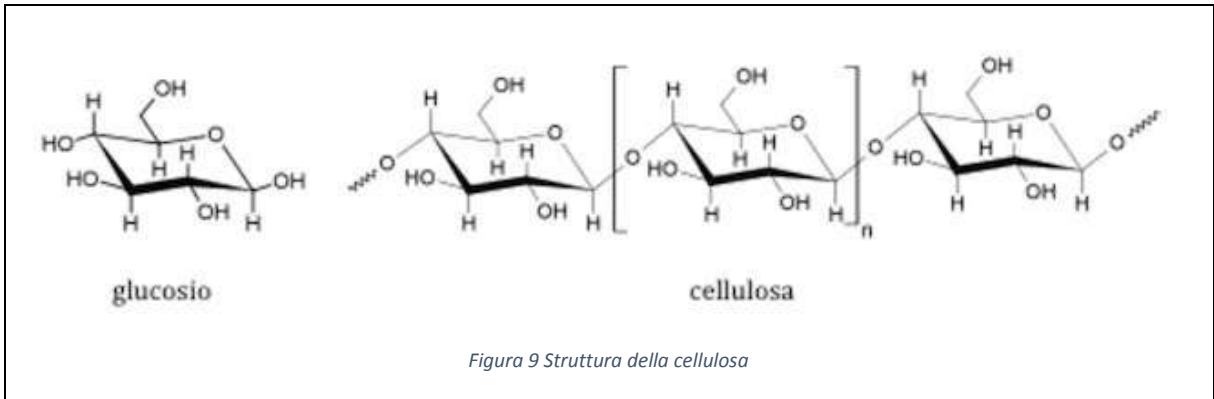
Le materie plastiche utilizzate come supporto fotografico sono state diverse nel corso del tempo:

- nitrato di cellulosa
- acetato di cellulosa
- polietilene tereftalato

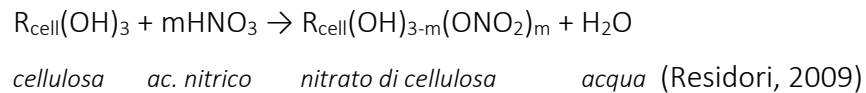
Il nitrato di cellulosa è un estere inorganico della cellulosa, come si può vedere nella fig.8.



Il primo passo per ottenere il nitrato di cellulosa è la materia prima: la cellulosa (Fig.9). Essa può essere ricavata da diversi materiali: cotone, iuta, lino, ramia...etc. Questi materiali vengono trattati con tetracloruro di carbonio (CCl<sub>4</sub>) o benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) al fine di ottenere fibre di cellulosa corte e pulite.



Successivamente si passa alla sintesi del nitrato di cellulosa, che avviene immergendo la cellulosa in una soluzione acquosa di acido nitrico. Molti dei gruppi idrossilici (-OH) delle unità di glucosio della cellulosa vengono esterificate (Worden, 1911)



La reazione di nitratura avviene in presenza di acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) perché esso aiuta il rigonfiamento delle fibre, facilitando la penetrazione dell'acido nitrico. Inoltre la formazione degli esteri di nitrato è favorita rispetto a quella di solfato, quindi pochi gruppi solfato rimangono legati alla catena di nitrato di cellulosa (Reilly, 1991).

In seguito alla nitratura, il materiale viene lavato con acqua in modo da eliminare gli acidi liberi presenti ancora nell'impasto. Essi infatti, se rimangono intrappolati all'interno della massa di nitrocellulosa, potrebbero essere la causa di un futuro degrado del materiale.

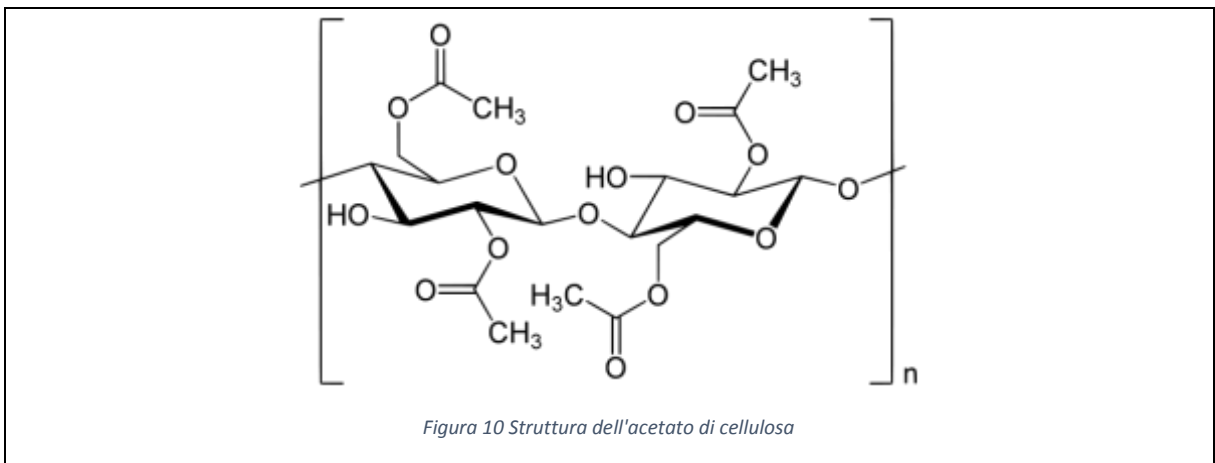
Dopo il risciacquo il nitrato di cellulosa viene disidratato con il calore o con alcool, fino a quando la percentuale di acqua è inferiore al 2%. A questo punto la nitrocellulosa deve essere trasformata da materia fibrosa a termoplastica, viene quindi aggiunto un plastificante che fornisce le proprietà plastiche necessarie all'impiego nel campo fotografico. Solitamente veniva utilizzata la canfora<sup>5</sup> come plasticizzante, che veniva sciolta in alcool e addizionata all'impasto di nitrocellulosa. La soluzione di canfora-alcool modifica l'ordine della struttura delle fibre di nitrato di cellulosa, le molecole infatti non hanno più un orientamento fibroso ma passano allo stato di gel (Miles, 1955).

La nitrocellulosa plastificata prende il nome celluliode, ed in questa fase della lavorazione vengono anche aggiunte altre sostanze per migliorarne le caratteristiche (filler, sbiancanti...).

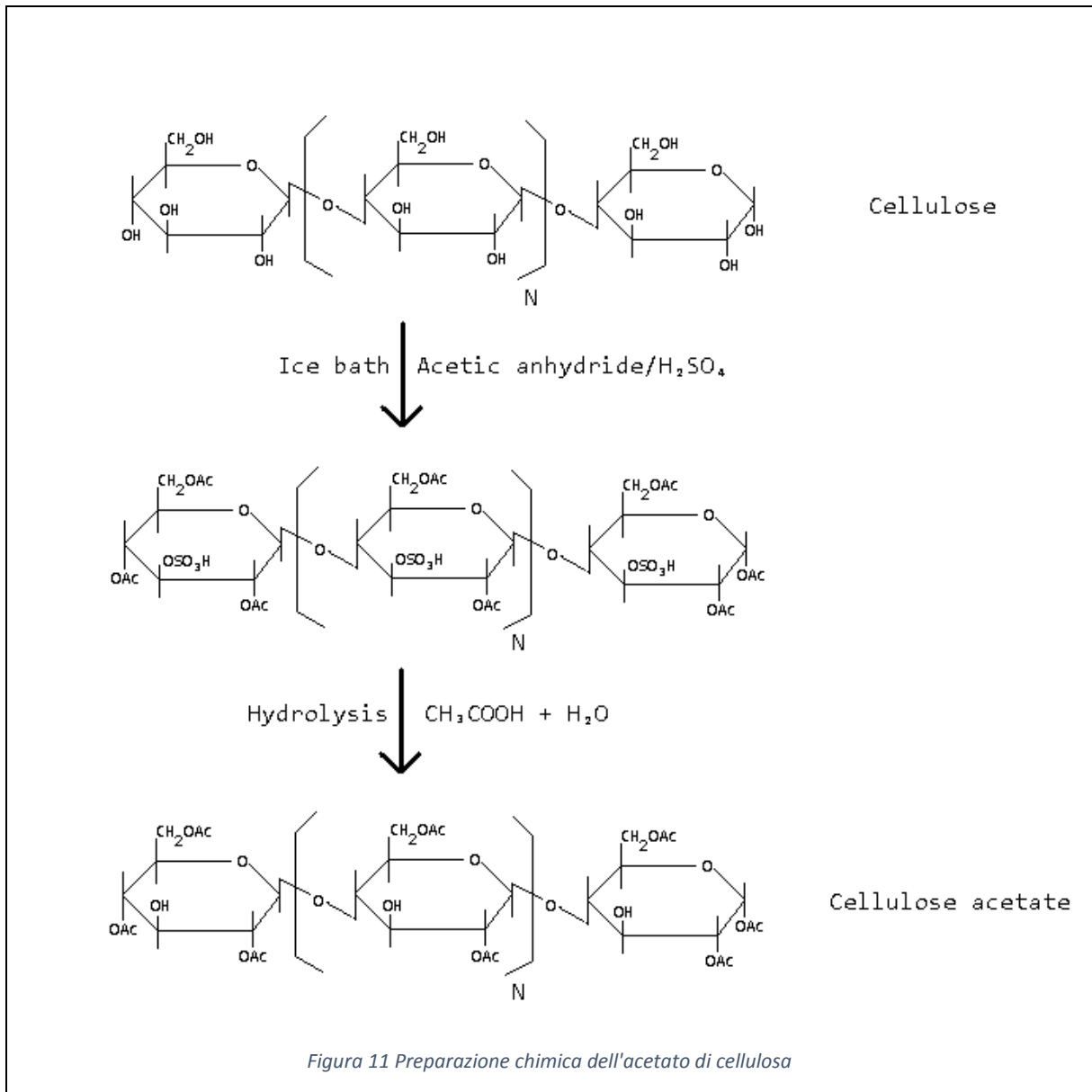
<sup>5</sup> Canfora: Composto chimico organico, solubile in oli e insolubile in acqua; è un chetone terpenico policiclico, che si presenta con una colorazione bianca, traslucida, di odore penetrante. Viene estratta dalle piante canforo e matricale o è ottenibile per sintesi.

Infine la cellulosa ben mescolata con gli additivi viene pressata in modo da eliminare la canfora in eccesso e avvicinare le molecole di nitrato di cellulosa. In seguito alla lavorazione in sottili film viene lasciata asciugare di modo che i composti volatili presenti al suo interno, come l'alcool utilizzato per sciogliere canfora, evaporino e non creino future variazioni dimensionali (Worden, 1911).

L'acetato di cellulosa è invece un estere organico della cellulosa, la cui struttura è illustrata nella Fig.10.



Anche in questo caso la cellulosa viene inizialmente trattata al fine di ottenere fibre più corte e pulite da ogni impurità (grassi, cere...). Una volta ottenuta una cellulosa pulita si può iniziare il processo che porterà alla formazione dell'acetato di cellulosa. Questo prevede la formazione di idrocellulosa, materiale insolubile in acqua, e l'acetilazione della stessa. Queste due operazioni possono avvenire in due processi separati o, come succede più frequentemente, in contemporanea. La cellulosa viene quindi immersa in un bagno di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) che è l'agente disidratante e di anidride acetica ( $(CH_3CO)_2O$ ), acido acetico ( $CH_3COOH$ ) che permettono l'acetilazione della cellulosa. Si viene quindi a formare un composto che non è ancora acetato di cellulosa ma un acetoidrocellulosa: i gruppi idrossilici della cellulosa (-OH) vengono sostituiti dai gruppi solfato e acetato (Worden, 1911). Inoltre l'acido acetico glaciale può essere aggiunto in qualità di solvente per controllare la temperatura della reazione (Littlejohn, Pethrick, & Ballany, 2013).



Quando il processo di acetilazione è completo, la soluzione viene trasferita in un altro contenitore dove può subire un processo di parziale idrolisi dei gruppi solfato e acetato. L'acetato di cellulosa completamente acetilato viene alterato per ridurre il grado di sostituzione dei gruppi acetici. Questa alterazione viene fatta per ottenere prodotti con diverse caratteristiche chimico-fisiche.

Infatti il termine acetato di cellulosa è generico, e può indicare diversi composti (Valverde, 2005):

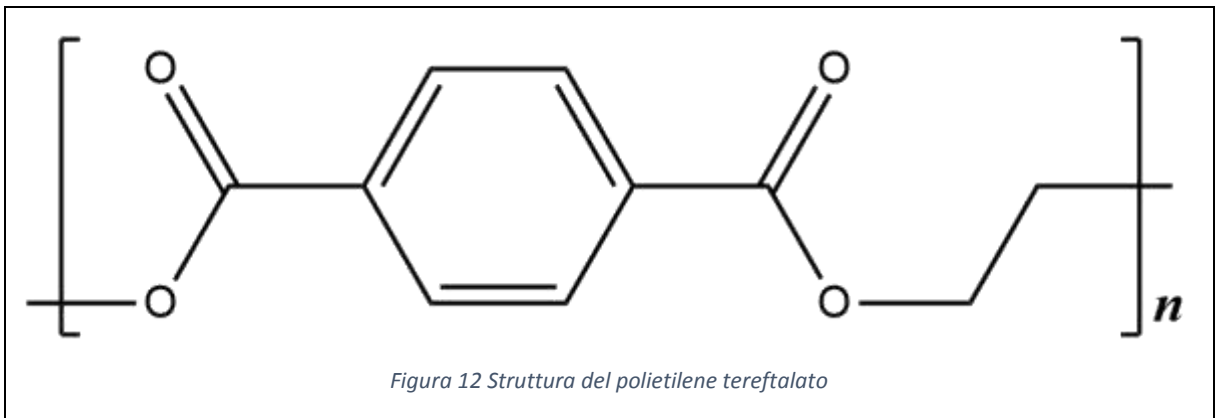
- diacetato di cellulosa, che fu il primo a essere prodotto. Ma aveva una qualità inferiore al nitrato di cellulosa;
- una miscela di esteri: acetato propionato di cellulosa  
acetato butirrato di cellulosa

Miscela impiegate per i rullini amatoriali ma anche per le pellicole radiografiche;

- triacetato di cellulosa, prodotto a partire dagli anni '50 e tutt'oggi utilizzato.

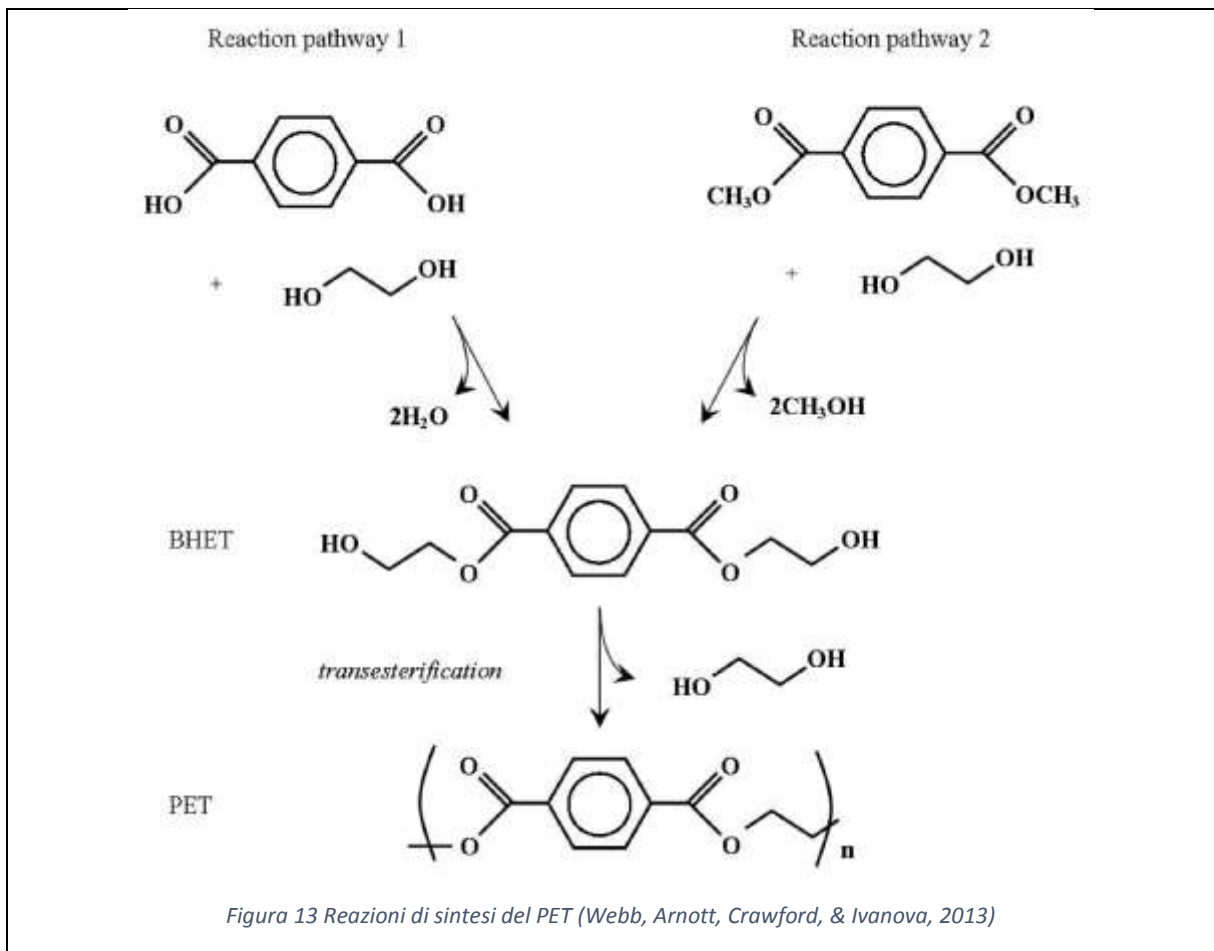
Infine l'ultimo passaggio nella sintesi e produzione dell'acetato consiste nella centrifugazione dell'acetato di cellulosa e nel lavaggio con acqua per eliminare tutti i residui di acidi. Viene poi asciugato di modo da far evaporare tutto il solvente rimasto all'interno della matrice (Littlejohn, Pethrick, & Ballany, 2013).

Il polietilene tereftalato (PET) appartiene alla famiglia di poliesteri, ossia di una classe di polimeri che presentano esteri come gruppi sostituenti lungo la catena carboniosa principale (Fig.12).



La sintesi del PET può avvenire attraverso due differenti reazioni iniziali:

- per reazione di esterificazione tra l'acido tereftalico (TPA) e il glicole etilenico (EG) a una temperatura compresa tra 240-260°C (Fig.12 reaction pathway 1);
- per reazione trans-esterificazione tra il dimetiltereftalato (DMT) e il glicole etilenico (EG) a una temperatura compresa tra 150-220° C (Fig.12 reaction pathway2).



La trans-esterificazione è la reazione più utilizzata. Il prodotto che si viene a formare in entrambe le reazioni è bis-idrossietil-tereftalato (BisHET), che ha un grado di polimerizzazione intorno ai 30 e una temperatura di 250-280°C. Il passaggio successivo è la policondensazione e quindi la formazione del polietilene tereftalato (PET) in cui si raggiunge un grado di polimerizzazione intorno ai 100 con temperature tra 280-290°C.

Dopo questo passaggio il PET ottenuto è utile per quei prodotti che non richiedono un alto peso molecolare come i fogli, film o le fibre. Se invece si vuole incrementare il peso molecolare e il grado di polimerizzazione si passa alla polimerizzazione allo stato solido che porta ad un grado di polimerizzazione di 150 (Awaja & Pavel, 2005). Dopo il processo di sintesi, si va incontro a processi per ottenere la forma dell'oggetto desiderata.

Il polietilentereftalato è una resina termoplastica che in base ai processi termici può avere una struttura semicristallina (colore bianco e opaco) oppure amorfa (colorazione trasparente). Infatti durante i processi termici esso subisce multiple transizione esotermiche che sono dovute a una riorganizzazione morfologica e strutturale. Se infatti il PET viene raffreddato velocemente subito dopo la sintesi, si forma un composto amorfo; se invece viene la temperatura viene aumentata si ha una struttura cristallina (Awaja & Pavel, 2005).

Questo materiale possiede un'elevata resistenza alla maggior parte dei solventi, una bassa ritenzione di umidità e risulta tutt'oggi il materiale più utilizzato per i rullini fotografici.

### 2.2.2. Strato dell'emulsione fotosensibile

Le emulsioni fotografiche sono sospensioni di cristalli di alogenuri d'argento in gelatina, che vengono stese in modo uniforme sul supporto fotografico.

Parlare di sospensione in questo caso non è del tutto appropriato in quanto si tratta di una dispersione colloidale costituita da piccole particelle solide, chiamate grani, che sono mantenute separate dalla gelatina, che costituisce la matrice dell'emulsione.

Le piccole particelle solide sono gli alogenuri d'argento che hanno un range di diametro tra 0.03  $\mu$ , nel caso di emulsioni molto fini utilizzate per lavori scientifici ad alta risoluzione, e 2.5  $\mu$  nei negativi a sviluppo veloce.

#### *Alogenuri d'argento*

L' alogenuro d'argento (AgX) è un composto costituito dallo stesso numero di atomi di argento (Ag<sup>+</sup>) e di un alogeno (X<sup>-</sup>), che è un membro del gruppo degli elementi non metallici che sono fortemente elettronegativi. In fotografia gli alogeni che vengono impiegati sono cloro (Cl), il bromo (Br) e lo iodio (I); quindi quando si parla di alogenuri d'argento si intende il cloruro d'argento (AgCl), il bromuro d'argento (AgBr) e lo ioduro d'argento (AgI).

In particolare nelle emulsioni fotografiche dei negativi viene impiegato principalmente il bromuro d'argento con piccole percentuali di ioduro d'argento (tra 1 - 8%).

Un importante caratteristica degli alogenuri d'argento è la bassa solubilità in acqua (Tab.1)

Gli ioni Cl<sup>-</sup> Br<sup>-</sup> I<sup>-</sup> sono infatti usati per far precipitare quantitativi di argento da una soluzione acquosa.

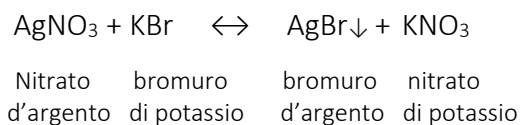
Questi composti si ottengono per precipitazione da una soluzione acquosa contenente argento e ioni alogenuro (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). Infatti le emulsioni fotografiche si ottengono preparando una soluzione di bromuro in piccoli quantitativi di gelatina, aggiungendo poi l'argento

#### **Solubilità degli alogenuri d'argento**

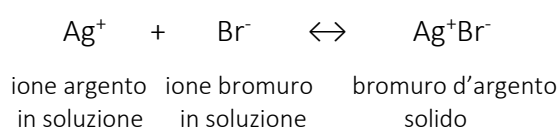
In acqua a 25° C

<i>Alogenuri</i>	<i>Mol/L</i>
AgCl	1.33x10 <sup>-5</sup>
AgBr	7.12x10 <sup>-7</sup>
AgI	2x10 <sup>-8</sup>

mantenendo ben precisi parametri di temperatura. L'immediata combinazione dei due composti porta alla precipitazione di bromuro d'argento (BrAg) solido (Duffin, 1966):



tuttavia questa reazione è parzialmente vera, perché alla fine della reazione il nitrato di potassio si presenta in una forma completamente ionizzata ( $\text{K}^+ \text{NO}_3^-$ ), e il quantitativo di ioni potassio ( $\text{K}^+$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) sono gli stessi da entrambe le parti della reazione. Possiamo quindi scrivere la reazione precedente in questo modo:



Le particelle solide di bromuro d'argento che sono precipitate, sono ancora sotto forma di ioni argento e bromuro, ma al posto di essere disperse come singole entità mobili nella soluzione gelatinosa, si organizzano in una struttura regolare chiamata reticolo cristallino. Si tratta di una struttura tridimensionale regolare in cui ogni atomo è situato a una precisa distanza e direzione dall'altro atomo. I grani di bromuro d'argento sono cristallini e si organizzano in strutture a reticolo cubico semplice, in cui ogni atomo di argento è accerchiato da sei atomi di bromo e viceversa (Fig.14)). In ogni singola cella cubica i vertici sono occupati da un atomo di argento o di bromuro, e ogni cristallo contiene molte di queste celle (Mees C. E., 1942). La presenza di ioduro d'argento non modifica il reticolo cristallino cubico ma influenza le proprietà chimiche e fisiche del cristallo.

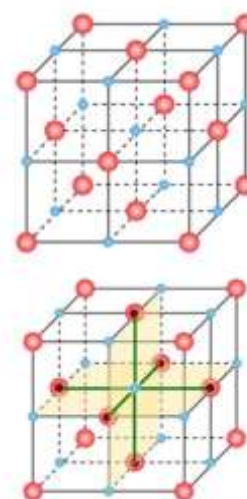


Figura 14 Diagramma del reticolo cubico a più celle

Il cristallo ottenuto appartiene al sistema cubico, ma la sua forma esterna dipende dalla soluzione in cui si è formato. Con il bromuro di potassio si ottengono cristalli con contorni triangolari o esagonali (Fig.15), mentre se è presente anche ammoniaca si ottengono cristalli con forma esterna cubica (Mees C. E., 1942).



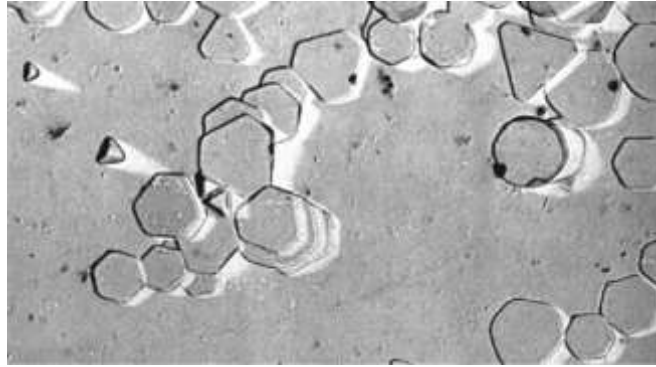


Figura 15 Immagine al SEM di un'emulsione di bromuro d'argento, [pocketdentistry.com/5-film-imaging/](http://pocketdentistry.com/5-film-imaging/)

La superficie dei cristalli di bromuro d'argento è il luogo dove avviene la maggior parte dei processi fotografici. Bisogna ora tener conto del fatto che se al centro di un aggregato cristallino ogni atomo è controbilanciato in ogni direzione da un atomo di carica opposta, nella superficie questo non avviene. Di conseguenza la superficie risulta sempre avida di ioni prima di un segno e poi di quello opposto, e questa caratteristica permette al cristallo di crescere. Se uno degli ioni ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ) è in eccesso, il cristallo alla fine della sua crescita, presenterà uno strato esterno di questo ione, uno strato che non potrà essere coperto dagli ioni di carica opposta perché già esauriti. In conclusione la superficie presenterà uno strato aggiuntivo di uno solo dei due ioni.

È questo il caso di una soluzione contenente un eccesso di bromuro di potassio. All'inizio della precipitazione gli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ), potassio ( $\text{K}^+$ ), bromuro ( $\text{Br}^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) si trovano insieme in soluzione. In seguito il bromuro d'argento solido ( $\text{AgBr}$ ) comincia a precipitare, fino a quando non si esaurisce il quantitativo di ione argento ( $\text{Ag}^+$ ). Lasciando un eccesso di ioni bromuro ( $\text{Br}^-$ ) e un gran numero di ioni nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e potassio ( $\text{K}^+$ ). La superficie del bromuro d'argento attrae questi ioni, ma solo lo ione bromuro ha le caratteristiche adatte per legarsi al reticolo cristallino. L'acquisizione di uno strato di ioni bromuro ( $\text{Br}^-$ ) rende il cristallo carico negativamente e lo rende affine agli ioni potassio ( $\text{K}^+$ ), che hanno carica opposta (fig.17). Si viene a creare quindi un doppio strato elettrico sulla superficie dei cristalli (Fig.16).

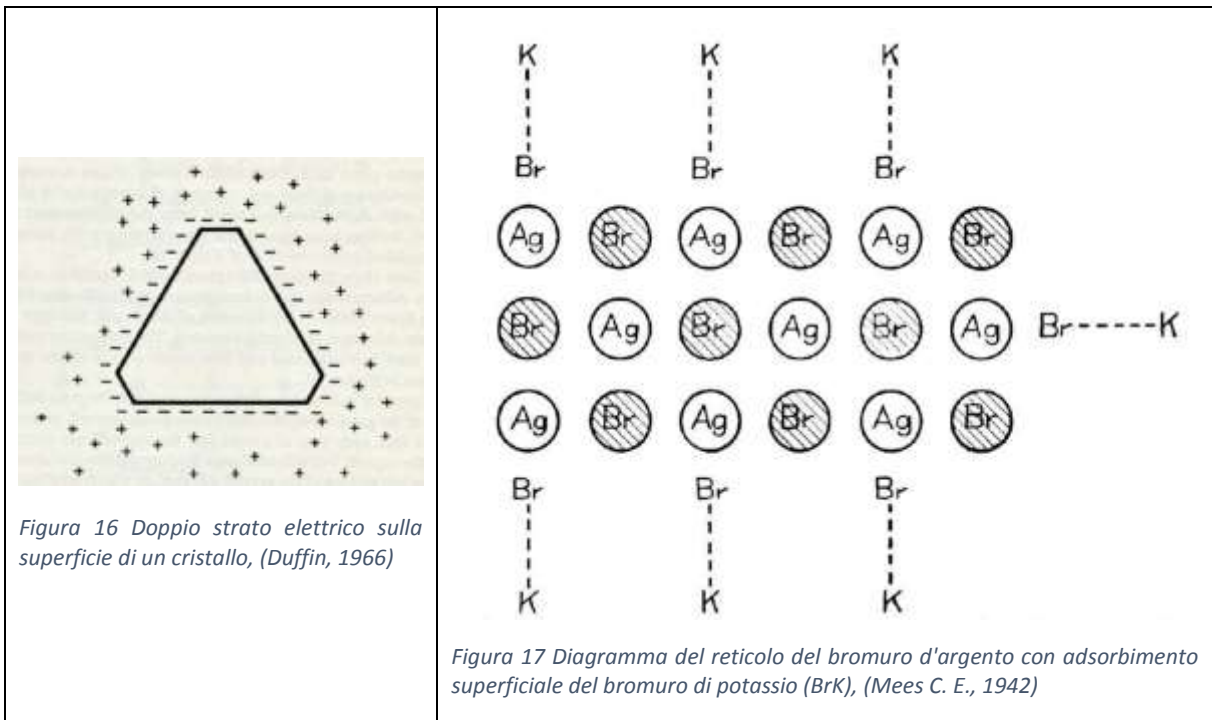


Figura 16 Doppio strato elettrico sulla superficie di un cristallo, (Duffin, 1966)

Figura 17 Diagramma del reticolo del bromuro d'argento con adsorbimento superficiale del bromuro di potassio (BrK), (Mees C. E., 1942)

Il doppio strato elettrico fa sì che due cristalli con la stessa carica si respingano, impedendo così il processo di coalescenza fra le particelle e dando vita a una dispersione colloidale. Gli ioni adsorbiti sulla superficie svolgono quindi una funzione peptizzante, facendo sì che la soluzione rimanga torbida (Mees C. E., 1942).

I cristalli di bromuro d'argento mantengono questa conformazione carica fino a quando non vengono posti a contatto con la soluzione di sviluppo per dare vita poi all'immagine positiva.

Verrà ora affrontata la questione delle imperfezioni nei cristalli di alogenuro d'argento, in quanto queste imperfezioni giocano un ruolo fondamentale nel dare al cristallo la sensibilità fotografica necessaria per la formazione dell'immagine latente.

Si tratta di imperfezioni dovute all'errato accrescimento di piani cristallini o alla presenza di impurità. Possiamo comunque fare una prima distinzione, separando le imperfezioni dovute a *dislocazioni* e quelle dovute a *difetti*.

Le *dislocazioni* sono imperfezioni dei cristalli di bromuro d'argento in cui un piano di ioni nel reticolo è spostato rispetto alla sua posizione usuale. Esistono due tipi di dislocazione (Duffin, 1966):

- *edge* dislocation (dislocazione del bordo), ed è dovuta allo spostamento di un bordo durante la crescita di un cristallo. Questo porta alla presenza di un piano incompleto nel cristallo (Fig.18).

- *screw dislocation* (dislocazione a vite), ed è dovuta allo slittamento durante lo sviluppo di un'intera cella in una delle facce del cristallo. Questo può portare alla presenza di uno o più piani incompleti all'interno del cristallo (Fig.19).

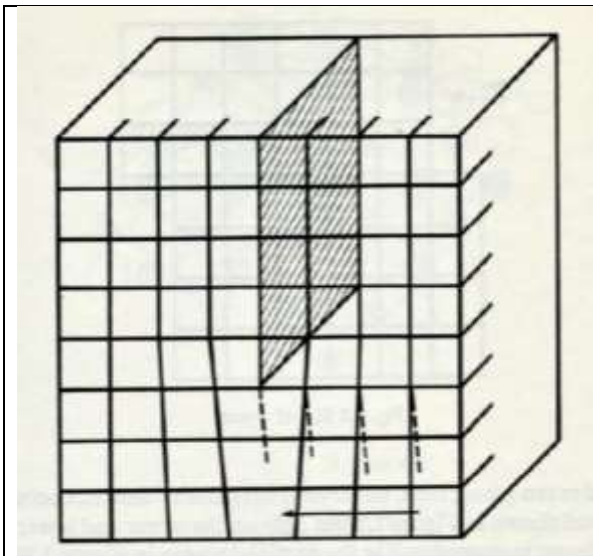


Figura 18 Schema dell'edge dislocation, (Duffin, 1966)

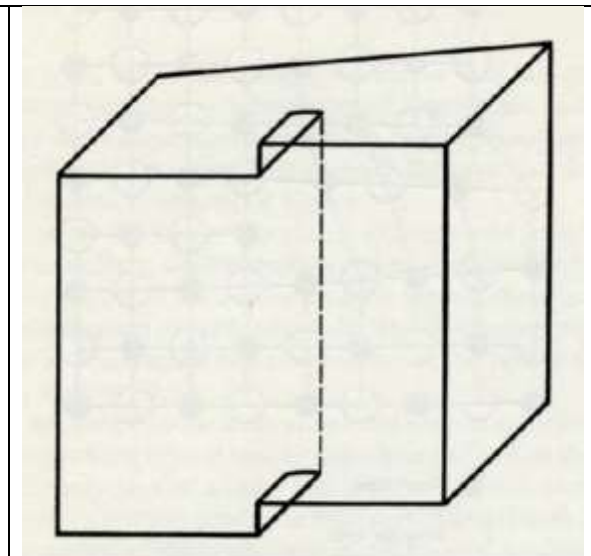
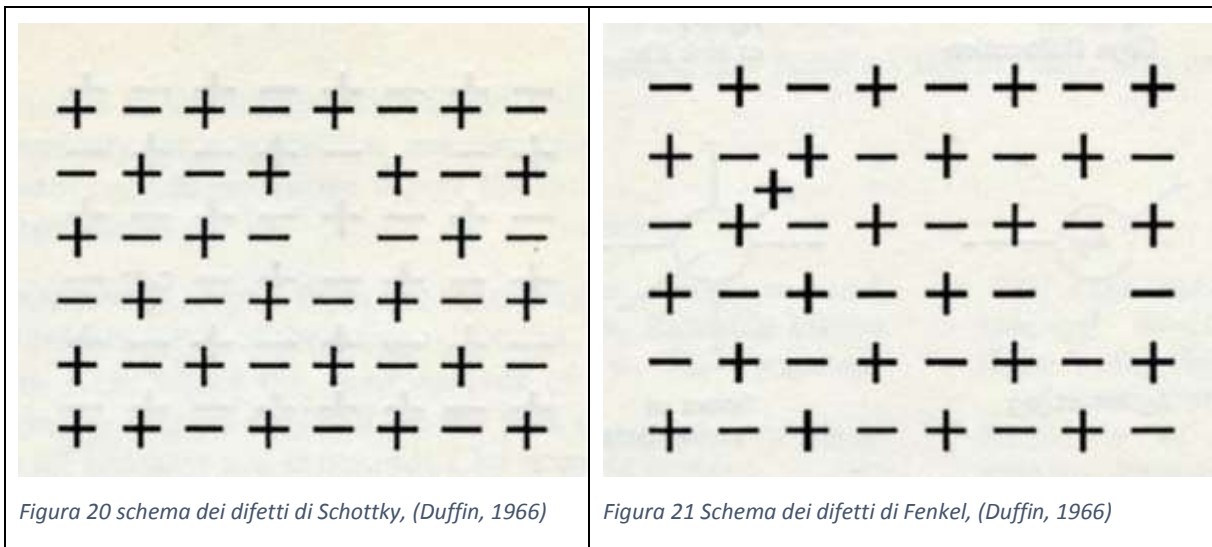


Figura 19 Schema della screw dislocation, (Duffin, 1966)

I *difetti* sono imperfezioni dei cristalli di bromuro d'argento dovute all'assenza di uno o più componenti del reticolo cristallino. Ciò non comporta un'evidente distorsione del reticolo cristallino ma la formazione di tensioni interne.

Anche in questo caso possiamo distinguere due diverse tipologie di difetti (Duffin, 1966):

- *difetti di Schottky*, che consistono nell'assenza di una coppia di ioni del reticolo cristallino. Tuttavia questo difetto non risulta molto comune negli alogenuri d'argento (Fig.20).
- *Difetti di Frenkel*, che consiste nell'assenza di uno ione dalla sua posizione reticolare. Tuttavia si tratta di un'assenza dovuta a uno spostamento: nella struttura cristallina sono infatti presenti degli spazi vuoti, detti interstizi, che possono essere occupati da molecole di piccole dimensioni, quali ad esempio gli ioni  $\text{Ag}^+$  (ione argento interstiziale). Questi ioni possono quindi migrare dalla posizione reticolare a quelle interstiziali creando una vacanza (Fig.21).



In conclusione, gli alogenuri d'argento che costituiscono i grani dell'emulsione colloidale fotosensibile sono cristalli imperfetti, con una struttura a reticolo cubico con un gran numero di difetti interni e superficiali.

### *Gelatina*

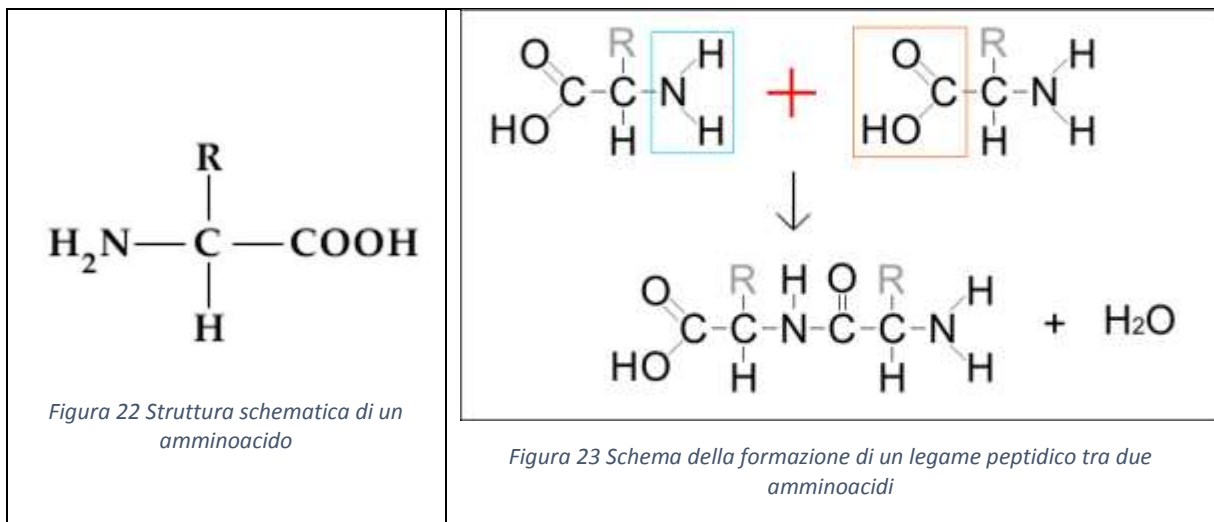
La materia prima per la produzione della gelatina è il collagene, una proteina fibrosa che si trova nel tessuto connettivo degli animali (Siliprandi, 1988). Per la produzione della gelatina sono utilizzati principalmente ossa e pelli animali, le quali vengono inizialmente pulite dai residui e poi tagliate in piccoli pezzi. In seguito le sostanze inorganiche presenti nelle ossa, costituite principalmente da fosfato di calcio, vengono rimosse attraverso un trattamento con acido cloridrico (HCl). Si ottiene quindi un materiale costituito principalmente da osseina, una sostanza organica del tessuto osseo costituita per il 95% da fibrille di collagene. L'osseina viene lavata con acqua e poi trattata con ossido di calcio (CaO), detto anche lime, per lunghi periodi. Questo trattamento decompone la struttura complessa dell'osseina costituita da fasci di fibre, rompendo inoltre i legami che tengono unite le varie catene di collagene che costituiscono una singola fibra. È proprio durante questo processo che il collagene viene trasformato in gelatina: una singola catena polipeptidica che si dispone a spirale e che presenta una percentuale di gruppi carbossilici (-COOH) più alta rispetto al collagene.

Il processo di produzione della gelatina si conclude con il risciacquo con acqua per eliminare i residui di ossido di calcio e con una serie di estrazioni in acqua calda che hanno sì che la gelatina passi in soluzione mentre le impurità non si solubilizzano. La soluzione acquosa di gelatina viene filtrata e concentrata per evaporazione e infine velocemente trasformata in un gel per

raffreddamento (Duffin, 1966). Il gel di gelatina è una soluzione colloidale semisolida, in cui il solvente (acqua) è inglobato nel reticolo di fibre polimeriche del colloide.

Per descrivere la natura chimica della gelatina bisogna descrivere quella del collagene, in quanto sono costituiti dalle stesse sostanze di base, ma ciò che principalmente varia è la loro disposizione nello spazio. Se il collagene è costituito da una tripla catena polipeptidica tenuta insieme da legami a idrogeno, la gelatina invece ne presenta una sola.

Il collagene è una proteina, ed è quindi costituito da una catena di amminoacidi (Fig.22) legati tra loro mediante legame peptidico (Fig.23), che si ottiene mediante reazione di condensazione tra il gruppo amminico (-NH<sub>2</sub>) di un amminoacido e il gruppo carbossilico (-COOH) di un altro amminoacido, con perdita di una molecola d'acqua.



Sono stati isolati diciannove tipi di amminoacidi del collagene e tra questi, quello che caratterizza di più il collagene e di conseguenza anche la gelatina è la prolina e l'idrossiprolina.

Altre due sostanze presenti all'interno del collagene, ma in percentuali inferiori, sono (Siliprandi, 1988):

- gli zuccheri, sotto forma di carboidrati (C<sub>m</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>n</sub>). Sono catene saccariche dove il monosaccaride più comune è il glucosio.
- gli acidi nucleici, che sono macromolecole polimeriche le cui unità ripetitive nel collagene sono: adenina, guanina, citosina, uracile e la timina.

La gelatina gioca numerosi ruoli nell'emulsione fotografica, e le sue funzioni principali possono essere così elencate (Duffin, 1966):

- la gelatina viene adsorbita dalla superficie degli alogenuri d'argento, questo fa sì che i grani vengano sospesi e circondati da un ambiente che ne impedisce la flocculazione<sup>6</sup>, soprattutto durante il processo di precipitazione;
- la gelatina controlla l'accrescimento dei cristalli di alogenuro d'argento e fa sì che essi si sviluppino entro un piccolo intervallo di grandezza;
- la gelatina ha la capacità di gelificare, trasformando l'emulsione in una forma semi solida se raffreddata e viceversa se riscaldata;
- la gelatina facilita i processi di sensibilizzazione dell'emulsione fotografica e contiene piccole quantità di sostanze che aumentano la sensibilità dell'emulsione. Un esempio sono i sensibilizzanti solforici che probabilmente vengono prodotti durante il processo di liming, degradando amminoacidi come la cisteina; ma anche i prodotti derivati dalla rottura degli acidi nucleici, che vengono chiamati ritardanti, influiscono a tale scopo;
- la gelatina gioca un ruolo importante nella stabilizzazione dell'immagine latente, in quanto interagisce con qualche prodotto della fotolisi;
- il rigonfiamento della gelatina in soluzioni acquose permette la diffusione nell'emulsione di sostanze solubili che permettono lo sviluppo dell'immagine.

La combinazione di tutti questi importanti fattori in un'unica sostanza quale è la gelatina, ha permesso lo sviluppo della fotografia come la conosciamo oggi, infatti in precedenza tutti i leganti che erano stati impiegati sono stati sostituiti da questa sostanza che tutt'oggi viene impiegata.

Dopo aver spiegato quali siano le componenti dell'emulsione fotografica è possibile affrontare l'argomento riguardante la sua preparazione. La preparazione dell'emulsione fotografica può essere divisa in tre passaggi:

- *l'emulsificazione* e la *digestione* (ripening) degli alogenuri d'argento
- l'eliminazione dell'eccesso di sali solubili e di altre sostanze attraverso *lavaggio*
- la *sensibilizzazione* dei cristalli, per ottenere una maggiore sensibilità dell'emulsione

---

<sup>6</sup> Flocculazione: processo durante il quale particelle colloidali presenti in una dispersione si uniscono fra loro formando aggregati di dimensioni maggiori (flocculi).

L'*emulsificazione* è la fase in cui viene mescolata la soluzione di alogenuro ( $\text{Br}^-$ ) con una soluzione di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) in presenza di gelatina, al fine che avvenga la precipitazione di piccoli cristalli di bromuro d'argento ( $\text{AgBr}$ ).

La quantità degli alogenuri e dell'argento non è mai uguale, e nella maggior parte delle emulsioni fotografiche è presente un eccesso di alogenuro ( $\text{Br}^-$ ). Inoltre nella soluzione sono spesso aggiunte altre sostanze in piccole percentuali, come per esempio l'ammoniaca, che aiuta l'accrescimento dei cristalli di alogenuro d'argento.

Per la formazione dell'emulsione fotografica vengono impiegati sistemi a precipitazione continua, e in particolare possiamo distinguere due metodi: uno a singolo getto (Fig.24), in cui la soluzione di nitrato d'argento viene iniettata nella soluzione contenente l'alogenuro, la gelatina e altri ingredienti, costantemente mescolata da una pala circolare; il secondo metodo è a doppio getto (Fig.25), appunto perché sono presenti due getti che simultaneamente iniettano una stessa quantità di soluzione di nitrato d'argento e di bromuro di potassio ( $\text{KBr}$ ) in una soluzione di bromuro e gelatina.

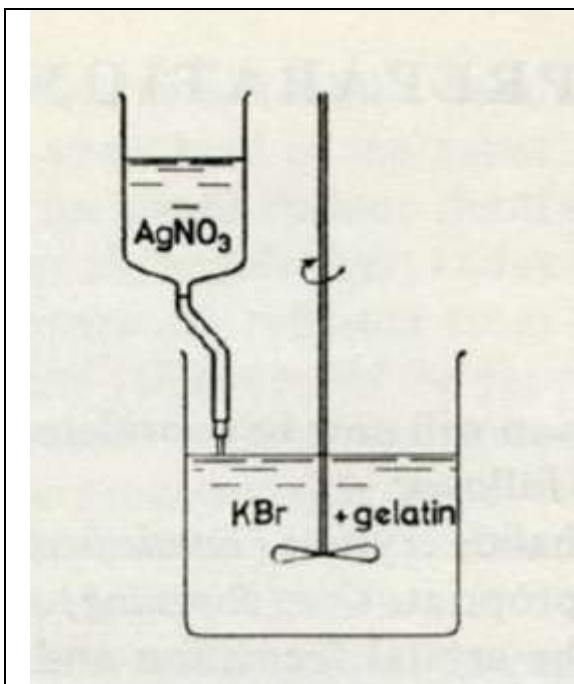


Figura 24 Precipitazione a singolo getto

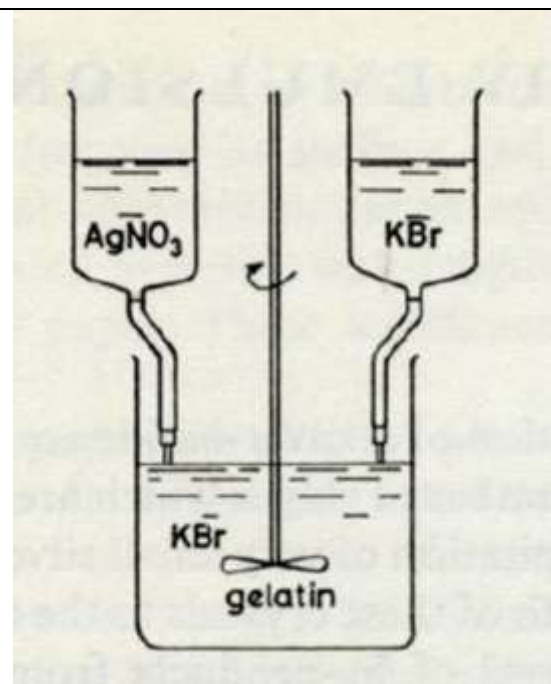


Figura 25 Precipitazione a doppio getto

La formazione estremamente rapida di piccoli cristalli di bromuro d'argento è visibile grazie all'immediato intorbidimento dell'emulsione in cui le soluzioni vengono mischiate, l'intera emulsione diventa infatti un liquido lattiginoso opaco. La formazione del reticolo cristallino di bromuro d'argento avviene quindi grazie all'elevata velocità con cui si aggregano gli ioni

argento e bromuro, andando a formare cristalli insolubili che precipitano. Non appena il mescolamento delle due soluzioni avviene, si assiste a un'ipersaturazione dell'emulsione.

L'ambiente in cui questi ioni si trovano, diventa un fattore importante per la loro precipitazione e per il loro futuro accrescimento, deve essere quindi controllato.

Al termine della miscelazione, avviene il processo di *digestione* (ripening), in cui l'emulsione viene sottoposta a un trattamento termico. Essa infatti viene scaldata al fine di ottenere la crescita dei cristalli di bromuro d'argento. Questo processo viene portato avanti fino a quando non si ottiene la desiderata grandezza e distribuzione dei grani.

In questa fase possono essere aggiunti: gelatina, alogenuri e sostanze, chiamate agenti di crescita, che aiutano la crescita del cristallo (ammoniaca, tiocianato, morfolina).

Il processo di crescita dei cristalli nell'emulsione avviene perché alcuni dei cristalli crescono alle spese di altri. Infatti grazie all'azione degli agenti di crescita, alcuni ioni sulla superficie del cristallo vengono riportati in soluzione e migrano verso la superficie del cristallo vicino, accrescendolo.

Molti fattori influenzano questa fase di crescita dei cristalli:

- il modo in cui la soluzione è stata emulsificata, a singolo o doppio getto
- il tempo e la temperatura di emulsificazione
- la quantità di alogenuro aggiunta in eccesso rispetto allo ione argento
- la quantità di agenti di crescita aggiunti, come l'ammoniaca; e di conseguenza il pH della soluzione
- la quantità e la natura della gelatina

Tuttavia, sebbene ci siano tutte queste varianti, l'emulsione di bromuro d'argento tenderà a raggiungere uno stato in cui siano presenti un piccolo numero di grandi cristalli; questo perché questa tipologia di sistema si trova a uno stato di energia minore e più stabile piuttosto di una soluzione con tanti cristalli di piccole dimensioni.

Quando il processo di digestione è terminato, l'emulsione fotografica contiene grani di bromuro d'argento delle dimensioni desiderate sospesi in un piccolo quantitativo di gelatina. Tuttavia sono anche presenti tutte quelle sostanze impiegate per aiutare la crescita del cristallo, che sarebbero la causa di una futura instabilità dell'emulsione fotografica, una volta essiccata.

Per questo motivo l'emulsione fotografica subisce il processo di *lavaggio*, termine che deriva dalla procedura classica adottata per l'eliminazione di sostanze indesiderate attraverso l'utilizzo



di acqua. Attualmente i moderni metodi di lavaggio si basano sulla tecnica della coagulazione della gelatina, la quale viene quindi trasformata in una sostanza semisolida mediante riscaldamento della soluzione. La gelatina coagulata viene separata dal resto della soluzione quando anche i grani di bromuro d'argento vengono trasportati con essa. La densità del bromuro d'argento fa sì che la miscela gelatina-alogenuro d'argento si posizioni rapidamente sul fondo del recipiente e sia così facilmente separabile dalla fase acquosa restante.

La buona riuscita dell'operazione di lavaggio dipende dalle condizioni di separazione, come la temperatura a cui viene scaldata l'emulsione, l'aggiunta di agenti precipitanti, il pH...etc. che devono essere attentamente controllati durante questa operazione.

I metodi più comuni usati nel processo di lavaggio per la precipitazione dell'emulsione fotografica sono:

- l'aggiunta di solventi organici solubili in acqua, nei quali la gelatina è insolubile, quali per esempio l'etanolo ( $C_2H_6O$ ). Questi solventi fanno precipitare l'emulsione sotto forma di una melma separabile dalla fase acquosa
- l'aggiunta di elevate quantità di sali inorganici che presentano ioni con almeno una doppia carica, come il solfato d'ammonio ( $(NH_4)_2SO_4$ ). Questi sali causano l'immediata precipitazione della gelatina, che porta con sé il bromuro d'argento, sotto forma di un'emulsione semi-solida, facilmente separabile dalla restante soluzione
- l'aggiunta di acido solfonico  $[HS(O_2)OH]$  o di ione solfato ( $SO_4^{2-}$ ), che porta alla formazione di sali con i gruppi amminici della gelatina. Questi sali sono insolubili e rendono anche il resto della molecola di gelatina idrofobica e facilmente separabile dal resto della soluzione
- l'aggiunta di gelatina acilata, ossia di gelatina che viene trattata con derivati dell'acido solfonico o carbossilico, in presenza di una base, così che il gruppo amminico primario ( $-NH_2$ ) venga convertito in un acile, ossia un gruppo carbossilico privato del suo gruppo ossidrilico ( $-OH$ ). Anche questo processo rende la gelatina insolubile e quindi separabile.

Dopo la precipitazione della gelatina e del bromuro d'argento nel processo di lavaggio, è necessario una dispersione del precipitato, per questo esso viene agitato energicamente.

Questo per evitare fenomeni di aggregazione dei grani di bromuro d'argento e il loro conseguente accrescimento.

A questo punto l'emulsione fotografica presenta la giusta dispersione e grandezza dei grani e non presenta impurità o eccessi di sali. Tuttavia necessita di un ulteriore trattamento che la renda più sensibile alla luce, ossia che estenda la sensibilità spettrale a maggiori lunghezze d'onda. Questo perché i cristalli di bromuro e ioduro d'argento non sono sensibili a lunghezze d'onda superiori ai 550 nm circa, questa sta a significare che l'emulsione fotografica è sensibile solo alla luce blu e viola dello spettro e non è in grado di riprodurre tutti i toni di grigio e di colore dello spettro visibile. Con il processo di sensibilizzazione si ottiene un'emulsione più sensibile e la formazione dell'immagine latente è facilitata.

Ci sono due vie per riuscire a fare questo:

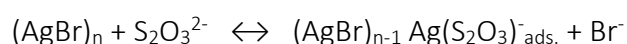
- la *sensibilizzazione chimica*, che fa sì che i grani dell'emulsione facciano un uso più efficiente della luce che assorbono
- la *sensibilizzazione spettrale*, che permette ai grani dell'emulsione di assorbire luce in regioni in cui normalmente non assorbono

La *sensibilizzazione chimica* consiste nell'aggiunta di sensibilizzanti chimici, seguita da un trattamento termico a temperature che vanno dai 40 ai 70°C per periodi che variano da pochi minuti a ore. Questo trattamento aumenta l'efficienza di formazione dell'immagine latente perché riduce il numero di fotoni che devono essere assorbiti per produrre un'immagine sviluppabile (Residori, 2009).

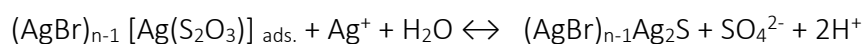
Tre tipi di sensibilizzanti chimici vengono solitamente impiegati:

- composti contenenti zolfo
- riducenti
- complessi contenenti oro

I sensibilizzanti contenenti zolfo solitamente utilizzati per sensibilizzare l'emulsione sono il sodio tiosolfato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) o il tetrionato di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ). Queste sostanze vengono aggiunte all'emulsione fotografica e immediatamente adsorbite sulla superficie dei cristalli di bromuro d'argento (Residori, 2009).



Questi complessi adsorbiti vengono poi decomposti



per produrre la sostanza sensibilizzata, ossia il solfuro d'argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

Il solfuro d'argento fa parte della superficie del cristallo in quanto va a sostituire lo ione bromuro. In particolare lo ione solfuro si posiziona ogni due ioni bromuro in quanto presenta una doppia carica. Si ipotizza che questa sostanza riduca il potenziale di repulsione delle cariche superficiali, facilitando l'avvicinamento dei fotoni alla superficie per la formazione dell'immagine latente.

I sensibilizzatori chimici detti riducenti sono sostanze come il solfito di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) o il cloruro di stagno ( $\text{SnCl}_2$ ), che hanno appunto una capacità riducente nei confronti dell'emulsione fotografica (Carroll, Higgins, & James, 1980). Queste sostanze vengono aggiunte all'emulsione e in seguito viene fatto un trattamento termico.

Dopo che la sensibilizzazione dei grani di bromuro d'argento è avvenuta, le sostanze riducenti sono anche esse presenti sulla superficie ma non sono parte integrante del cristallo come invece lo sono i composti a base di zolfo. L'argento che si viene ad associare durante la sensibilizzazione con riducenti è facilmente removibile dalla superficie del cristallo.

Infine l'ultima categoria di sensibilizzanti chimici prevede l'utilizzo di complessi contenenti oro, come il tiocianato aurico di potassio o il cloruro aurico di potassio.

Tuttavia i sensibilizzanti all'oro impiegati da soli non danno grandi effetti, vengono quindi impiegati insieme ai sensibilizzanti a base di zolfo. La sostanza sensibilizzante che si viene quindi a formare è solfuro aurico ( $\text{Au}_2\text{S}$ ) o oro metallico che stabilizzano lo stato atomico dell'argento aumentando l'efficienza di formazione dell'immagine latente.

La *sensibilizzazione spettrale* si ottiene facendo adsorbire sulla superficie dei cristalli di bromuro di argento sostanze coloranti, questo fa sì che la sensibilità spettrale aumenti da 500 a 700 nm. Le molecole di coloranti assorbono radiazioni a lunghezze d'onda maggiori rispetto ai cristalli di alogenuro d'argento, trasferendo a questi cristalli l'energia necessaria per la formazione dell'immagine latente.

Le sostanze coloranti impiegate solitamente sono cianine (Fig.26) o le merocianine (Fig.27)

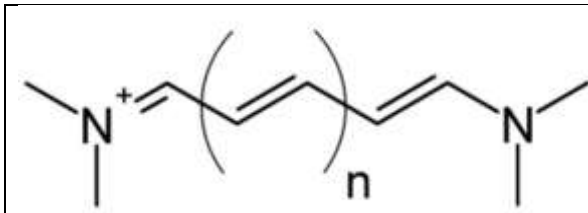


Figura 26 Struttura delle cianine

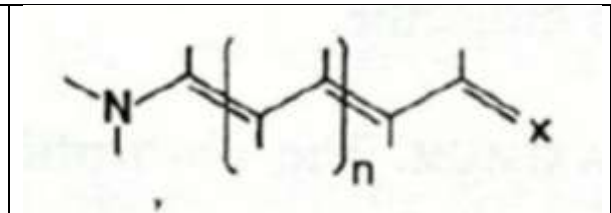


Figura 27 Struttura delle merocianine

e sono aggiunte all'emulsione sotto forma di soluzioni diluite in solventi acquosi organici. Queste sostanze vengono adsorbite velocemente sulla superficie dei cristalli, si instaurano infatti attrazioni dovuti a forze di Van der Waal's tra gli ioni carichi positivamente del colorante e gli ioni bromuro in eccesso sulla superficie dei cristalli.

La presenza di queste sostanze sulla superficie del cristallo modifica la risposta dell'emulsione all'esposizione alla luce. Le molecole di colorante infatti assorbono la luce e trasferiscono l'energia ai cristalli di bromuro d'argento che formeranno l'immagine latente.

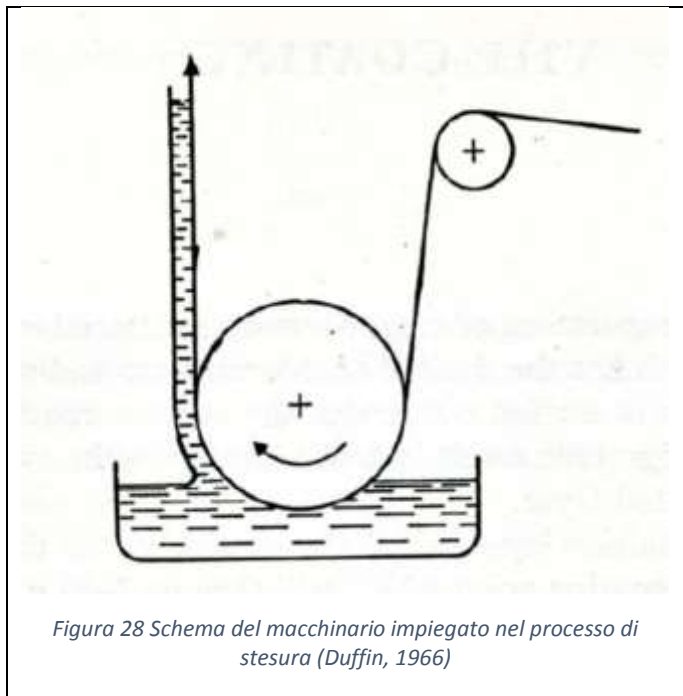
Il trasferimento di energia può avvenire per trasferimento diretto di un elettrone dalla molecola di colorante al cristallo: la molecola di colorante eccitata dalla luce, fornisce l'energia necessaria per il trasferimento di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione del cristallo di bromuro d'argento. L'elettrone nella banda di conducibilità si può muovere attraverso il cristallo ed andare a reagire con lo ione argento andando a formare l'immagine latente (Sahyun, 1974).

Il meccanismo di formazione dell'immagine latente, che è stato qui brevemente esposto, verrà approfondito in modo più esaustivo nel prossimo capitolo.

Infine l'emulsione fotografica che presenta le appropriate caratteristiche di sensibilità, è pronta per essere stesa sopra il supporto (plastico o vetro). Tuttavia prima che questo passaggio avvenga, vengono aggiunti all'emulsione dei stabilizzanti, sostanze che fermano l'ulteriore processo di sensibilizzazione impedendo agli agenti sensibilizzanti aggiunti in eccesso di continuare a reagire con i cristalli durante il periodo di conservazione dell'emulsione.

Poi viene infine attuato il processo di stesura dell'emulsione sul supporto, questo avviene perché il supporto è fatto passare su rulli posizionati in modo che la superficie venga in contatto con l'emulsione fotografica (Fig.28), la quale si trova all'interno di specifici contenitori a una temperatura tra i 36° e i 40° C (Duffin, 1966).

Lo spessore dello strato dell'emulsione appena finito il processo di stesura è tra i 30-600  $\mu$ , in base al tipo di materiale



usato come supporto, che diventa poi di 2-40  $\mu$  quindi è asciutto.

Dopo la stesura avviene infatti l'asciugatura dell'emulsione, che avviene a una temperatura tra i 10-15°C per convertire la soluzione acquosa di gelatina in gel. L'asciugatura avviene o facendo passare la pellicola su rulli raffreddati o soffiando aria fredda sulla superficie dell'emulsione.

### 2.2.3. Strati protettivi e antialone

L'emulsione fotografica stesa sul supporto ed asciugata è soggetta a polvere e abrasioni, per questi motivi viene steso uno strato superficiale protettivo di sola gelatina. Spesso avviene che anche sull'altra faccia del supporto, ossia quella che non presenta l'emulsione fotografica, venga steso uno strato di gelatina, per evitare l'imbarcamento della pellicola durante i processi di sviluppo e fissaggio.

Inoltre più recentemente, sempre nel lato opposto a quello dell'emulsione, viene steso uno strato definito antialone, che ha la funzione di evitare la formazione di riflessi sulla superficie di separazione tra supporto e aria e che contiene un pigmento o un colorante che assorbe la luce in quelle regioni dello spettro in cui l'emulsione è sensibile. Spesso viene usato l'ossido di manganese ( $MnO_2$ ) che è di colore marrone e assorbe fortemente nella regione del viola dello spettro.

A questo punto il negativo fotografico, che sia esso con supporto plastico o vetro, ha subito tutti i processi necessari per essere pronto all'esposizione alla luce e alla formazione dell'immagine negativa.

## 2.3. Le fasi di formazione dell'immagine negativa e i principi fotochimici a esse connesse

### 2.3.1. Esposizione e formazione dell'immagine latente

Questo passaggio consiste nell'esporre il negativo fotografico alla luce, solitamente attraverso apparecchi quali fotocamere, a partire dalle più antiche camere oscure alle più recenti macchine fotografiche analogiche. La fase dell'esposizione può variare in base al tempo durante il quale in negativo viene esposto alla luce. L'esposizione ( $E_{sp}$ ) è infatti il prodotto dell'illuminamento  $E$  (espresso in lux) per il tempo  $t$  (espresso in secondi):

$$E_{sp} = E \cdot t$$

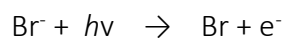
Nel processo a sviluppo (developing out process) il tempo di esposizione è molto breve, ma questo è comunque in grado di produrre sulla pellicola o sulla lastra una modificazione non ancora visibile nell'emulsione, che appunto viene chiamata immagine latente.

Come avevamo già spiegato nel paragrafo precedente, alla luce è associata energia, che può essere calcolata in base alla legge di Plank:

$$\varepsilon = h\nu$$

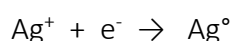
Che afferma che l'energia associata a una radiazione elettromagnetica è espressa in pacchetti discreti chiamati quanti, ciascuno dei quali è associato a un fotone. Il quanto di energia  $\varepsilon$  dipende quindi dalla frequenza  $\nu$  della radiazione, dove  $h$  è la costante di Plank.

Quando l'emulsione viene esposta alla luce (Fig.29), l'energia trasferita al cristallo di bromuro d'argento da un fotone, promuove un elettrone dello ione bromuro nella banda di conduzione (Residori, 2009)

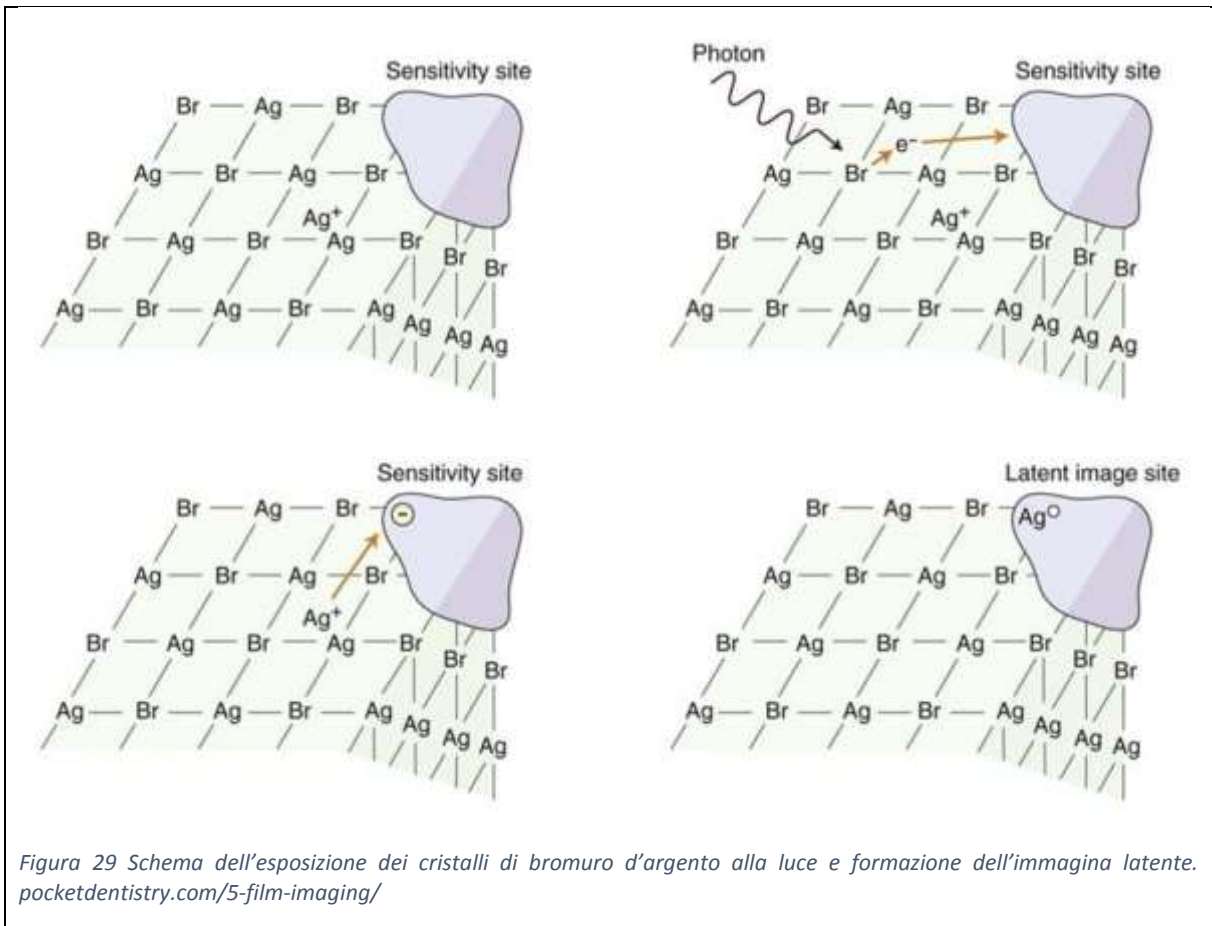


Quindi l'energia della radiazione ( $h\nu$ ) fa sì che un elettrone ( $e^-$ ) dell'alogeno negativo ( $\text{Br}^-$ ) venga liberato e che l'alogeno diventi elementare ( $\text{Br}$ ).

L'elettrone è libero di muoversi attraverso il cristallo e viene attratto da uno ione interstiziale



L'elettrone eccitato ( $e^-$ ) reagisce con uno ione di carica opposta ( $\text{Ag}^+$ ), riducendolo ad argento metallico ( $\text{Ag}^\circ$ ).



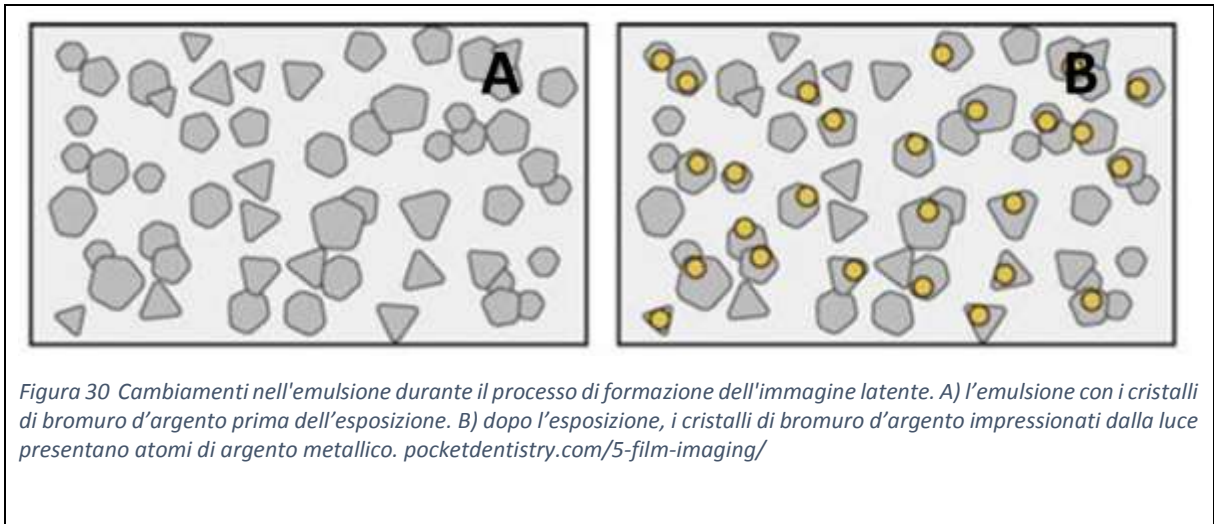
La formazione dell'argento metallico e in particolare la reazione tra lo ione argento e l'elettrone carico, è resa possibile grazie alla presenza di dislocazioni e difetti dei cristalli di bromuro d'argento, in particolare i difetti di Frenkel, di cui avevamo già parlato nel paragrafo precedente. Infatti l'elettrone eccitato viene catturato sui difetti o sulle dislocazioni a livello cristallino e va a formare argento metallico con maggiore facilità (Mees & James, 1966).

Secondo il principio di Gurney e Mott (Mott & Gurney, 1948), il processo di formazione dell'immagine latente appena descritto, viene diviso in due stadi:

- stadio elettronico, in cui un fotone promuove un elettrone dello ione bromuro nella banda di conduzione ed esso è libero di muoversi attraverso il cristallo.  
Questo stadio è legato alla fotoconduttività del cristallo di bromuro d'argento, ossia alla capacità dell'elettrone eccitato di muoversi all'interno del cristallo, ricordiamo infatti che cariche elettriche in movimento costituiscono una corrente elettrica.
- stadio ionico, che è legato alla migrazione degli ioni argento interstiziali attraverso il cristallo (difetti di Frenkel). Con il conseguente incontro del fotoelettrone e dello ione argento, viene a formarsi l'argento metallico.



L'atomo di argento metallico che si viene a formare nel cristallo di bromuro di argento va a costituire l'immagine latente. Si tratta quindi di una modifica dei cristalli stessi nelle zone impressionate dalla luce, non visibile a livello macroscopico. È però importante che l'esposizione produca un'immagine latente stabile, ossia che per ogni cristallo di bromuro d'argento si formi un certo numero di atomi di argento metallico (Fig.30), di modo che l'immagine latente sia successivamente sviluppabile (Duffin, 1966).

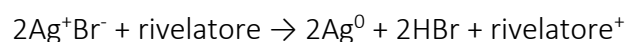


### 2.3.2. Sviluppo dell'immagine latente

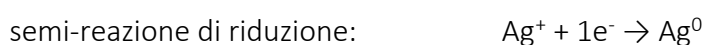
Dopo che il negativo è stato esposto alla luce e impressionato, diventa necessario rendere visibile l'immagine latente. Questo avviene durante il processo di sviluppo, che viene effettuato in una camera oscurata o illuminata solamente da luce inattinica rossa o giallo-verde, ossia una luce che non incide sull'emulsione fotosensibile.

Il processo di sviluppo consiste nel sottoporre la pellicola a una serie di bagni chimici, il primo consiste in un agente chimico, chiamato rivelatore, che riduce gli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) ad argento metallico ( $\text{Ag}^0$ ), mentre l'agente rivelatore si ossida portando alla formazione di acido bromidrico (HBr).

Lo sviluppo è infatti una reazione di ossidoriduzione:



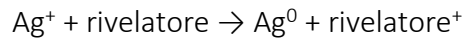
Che può essere divisa in due semi-reazioni:



semi-reazione di ossidazione:



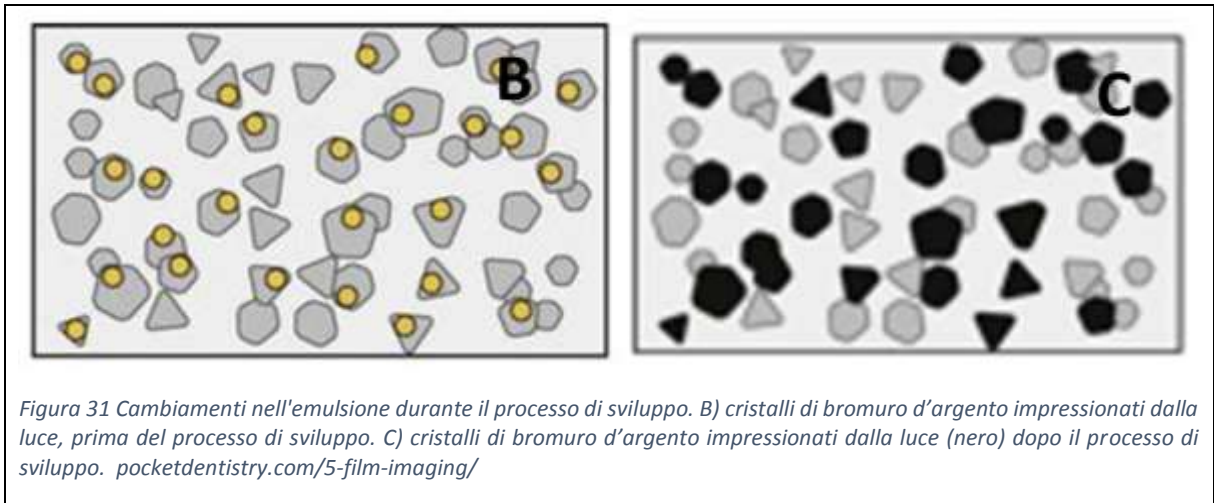
reazione complessiva:



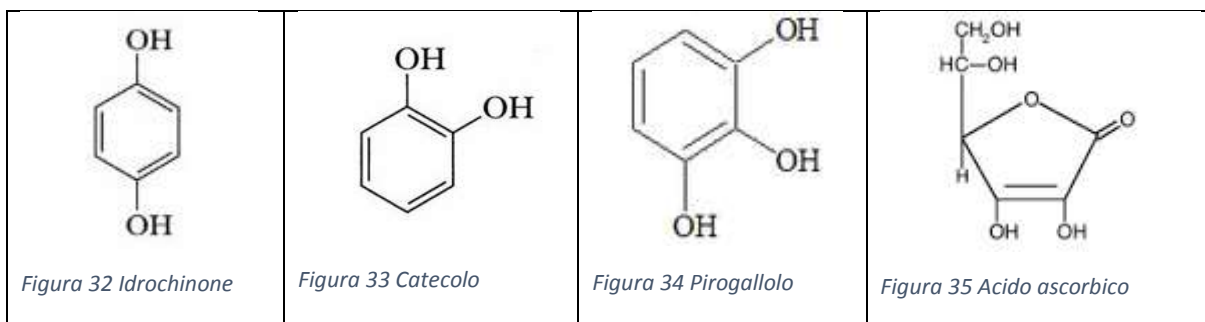
A questo punto del processo, bisogna prendere in considerazione una differenza importante tra i cristalli di bromuro d'argento non impressionati dalla luce e quelli impressionati, ossia che presentano già atomi di argento metallico: i cristalli esposti, che costituiscono l'immagine latente si sviluppano più velocemente degli altri cristalli. Questo perché gli agglomerati di argento metallico già presenti sui cristalli impressionati fungono da catalizzatore nel trasferimento degli elettroni dall'agente rivelatore verso lo ione argento. Essi quindi accelerano la reazione di sviluppo e man mano che questa reazione avviene, la parte di argento metallico si accresce sul cristallo e l'attività catalitica migliora.

Nei cristalli dell'emulsione non impressionati dalla luce, gli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) sono legati nel reticolo cristallino del bromuro d'argento e allo stato solido, mentre l'agente rivelatore si trova in una soluzione in fase acquosa; il trasferimento dell'elettrone dalla fase liquida alla fase solida sarà quindi più lento (Sahyun, 1974).

Nello sviluppo assistiamo quindi ad un amplificazione dell'immagine latente, in quanto i cristalli impressionati vengono quasi completamente trasformati in filamenti metallici (Fig.31).



Il rivelatore più usato nel processo di sviluppo è l'idrochinone (Fig.32), che è un polifenolo; ma vengono anche impiegati: catecolo (Fig.33), pirogallolo (Fig.34), il cloroidrochinone, l'acido ascorbico (Fig.35)...etc. (Residori, 2009).



I rivelatori sono quindi sostanze chimiche di natura organica che hanno proprietà riducenti, e vengono spesso impiegati in soluzione con altri composti chimici (Duffin, 1966):

- attivatori: solfito di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), borace ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato di sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ). I quali hanno la funzione di attivare il rivelatore cambiando il grado di alcalinità della soluzione
- ritardatori: bromuro di potassio ( $\text{KBr}$ ), che ha la funzione di rallentare l'azione del rivelatore sui cristalli di argento non impressionati, impedendo inoltre il loro accrescimento e la formazione del cosiddetto 'velo chimico'
- conservatore: solfito di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), che previene l'ossidazione del rivelatore.

Infine oltre agli agenti chimici impiegati nello sviluppo, diventano di notevole importanza: il tempo di sviluppo che influenza il contrasto e la densità della pellicola, la temperatura della soluzione del rivelatore che è collegata al tempo di sviluppo, e l'agitazione della soluzione di sviluppo che influenza il contatto tra l'emulsione fotografica e l'agente di sviluppo.

### 2.3.3. Arresto

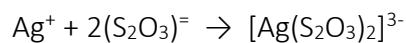
Il bagno di arresto che segue il processo di sviluppo, serve a neutralizzare l'agente di sviluppo (rivelatore) prima che alteri i cristalli di bromuro d'argento non impressionati dalla luce. Questo avviene mediante una variazione del pH, infatti si passa dal pH alcalino dello sviluppo a quello acido della soluzione di arresto, in quanto viene utilizzata una soluzione di acido acetico (Residori, 2009).

#### 2.3.4. Fissaggio

Il processo di fissaggio serve ad eliminare dall'emulsione fotografica i cristalli di bromuro di argento non impressionati dalla luce, ossia quelli non ridotti dal rivelatore ad argento metallico. Se infatti l'immagine non viene fissata, il bromuro d'argento non impressionato può produrre ingiallimento o annerimento dell'immagine nel corso del tempo.

Grazie al fissaggio, lasciando solo l'argento metallico, si ottiene un negativo dell'immagine proiettata dall'obiettivo della fotocamera sulla pellicola.

Per eliminare i cristalli di bromuro di argento non impressionati viene impiegato solitamente il tiosolfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), o di ammonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$ . In particolare lo ione tiosolfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) svolge questa funzione formando con gli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) complessi che sono solubili in acqua

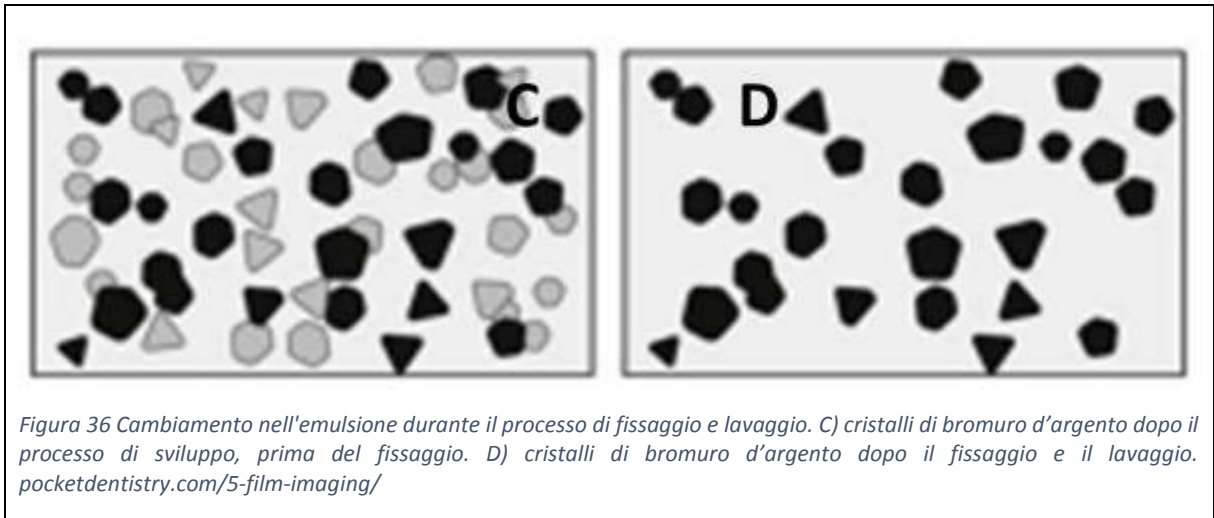


si viene infatti a formare tiosolfato d'argento, un complesso che si può sciacquare via dall'emulsione fotografica con acqua deionizzata (Mees & James, 1966).

È quindi questo il meccanismo che sta dietro il processo di fissaggio, che permette di estrarre gli ioni argento dall'emulsione e di eliminarli portandoli in soluzione. Dopo il fissaggio la pellicola può essere esposta alla luce in sicurezza, essa infatti è stabile.

#### 2.3.5. Lavaggio e asciugatura

Il lavaggio finale con acqua elimina i sali complessi dell'argento, ossia il tiosolfato d'argento, solubili in acqua. L'efficacia di questo passaggio dipende in primis dalla tipologia di acqua impiegata, poi dal tempo e dalla temperatura dell'acqua di lavaggio (Fig.36).



Infine avviene l'asciugatura dei negativi, che può essere svolta a temperatura ambiente o con macchine professionali (armadi ad aria calda, asciugatrici) per abbreviare i tempi.

Il processo di formazione dell'immagine negativa delle pellicole o dei negativi su lastra di vetro in bianco e nero consiste in questi passaggi sopracitati e porta alla formazione di un'immagine negativa stabile e pronta per la produzione di stampe positive o diapositive in bianco e nero. Nelle pellicole a colori il processo di sviluppo è leggermente differente, soprattutto a causa della diversa composizione del negativo stesso. Ma questo argomento non verrà trattato in questa tesi in quanto non presente nei materiali provenienti dalla Fondazione Cini.

### 3. Tipologie di degrado

Tutti i materiali che costituiscono un negativo fotografico vengono facilmente deteriorati da numerosi agenti chimici, fisici, biologici e fotochimici. Questi agenti possono attaccare sia lo strato di gelatina che il supporto stesso, soprattutto se si tratta di pellicole plastiche; è quindi opportuno sottolineare che la loro struttura è formata da più materiali, ognuno incline a diversi tipi di alterazione.

Anche l'uomo può essere causa di degrado del materiale fotografico, in quanto può attuare manipolazioni scorrette delle opere, con tecniche di conservazione e di restauro errate.

Diventa quindi necessario studiare a fondo i diversi fattori che causano il deterioramento ed i loro effetti sul materiale da conservare per poterli adeguatamente combattere.

Possiamo quindi distinguere tre fattori:

- l'ambiente di conservazione (luce, umidità, temperatura, inquinamento)
- la qualità dei materiali costitutivi (vetro o pellicole)
- l'intervento dell'uomo

e fare di conseguenza una classificazione degli effetti che questi fattori hanno sui materiali fotografici, basandoci sulla tipologia di degrado che essi provocano.

Si parlerà quindi di degrado:

- chimico
- fisico
- biologico
- fotochimico

#### 3.1. Degrado chimico

Il degrado chimico è fortemente influenzato dall'ambiente di conservazione, prima tra tutti l'umidità relativa gioca un ruolo fondamentale nei processi di degrado che comportano l'idrolisi e la scissione dei legami chimici.

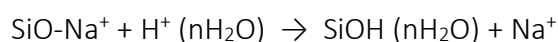
Anche l'inquinamento può giocare in questo caso un ruolo di degrado, in quanto le particelle presenti nell'aria possono reagire con il materiale fotografico già parzialmente danneggiato e aggravarne le condizioni.

Tuttavia alcuni materiali utilizzati come supporto risultarono instabili nel tempo proprio per la loro composizione, che favorisce anzi un spontaneo degrado chimico.

È questo il caso di alcuni supporti in vetro che sono stati fatti con una miscela di composti chimicamente instabile, contenente solitamente un eccesso di ossidi di sodio (Na<sub>2</sub>O) o di potassio (K<sub>2</sub>O) (Valverde, 2005). In ambienti dove l'umidità relativa è alta, avviene la dissoluzione selettiva del sodio (o del potassio) presenti sullo strato superficiale del vetro con l'umidità dell'aria.

Questa reazione lascia uno strato di silice idrata sulla superficie del vetro, e Na<sup>+</sup> libero o idrossido di sodio.

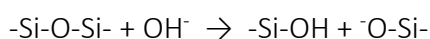
A pH acido o neutro avviene la reazione (Barger, Smith, & White, 1989):



A pH basico avviene la seguente reazione:



La progressiva alcalinizzazione dell'ambiente porta alla formazione di rotture dei legami tra silicio e ossigeno nel reticolo silicatico secondo la reazione:



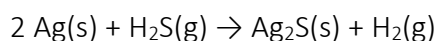
Questo tipo di degradazione viene chiamata *alkali leaching* o *weeping glass* e causa una progressiva dissoluzione del vetro, un rammollimento del legante (gelatina) e una perdita di adesione dell'emulsione fotografica al supporto.

Anche i supporti in plastica come il nitrato e l'acetato di cellulosa sono soggetti a un degrado spontaneo a causa della loro instabilità. Entrambi i supporti plastici hanno infatti la tendenza ad annullare la modificazione della catena di cellulosa avvenuta con l'acetilazione e la nitratura, rilasciando i gruppi acetile e nitrile legati alla catena e permettendo loro di tornare alla forma nativa. Questo degrado è favorito dall'umidità, dalla temperatura e dalla presenza di catalizzatori (GAMMAGROUP, 2000).

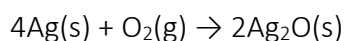
In particolare il processo di degradazione dell'acetato di cellulosa, che viene chiamato *vinegar syndrome*, consiste nel processo di idrolisi che causa la deacetilazione dell'acetato di cellulosa: i gruppi acetili (-CH<sub>3</sub>CO) legati alla catena glicosidica vengono rimpiazzati dai gruppi ossidrilici (-OH), l'acido acetico che si viene a formare rimane intrappolato nella matrice e può fungere da catalizzatore per la deacetilazione delle catene vicine. La presenza di acido acetico catalizza

anche la rottura dei legami glicosidici della catena di cellulosa; la rottura delle catene rende la matrice più suscettibile all'umidità e porta a una riduzione della forza meccanica del supporto. Il processo di idrolisi e deacetilazione favorisce i processi di degrado fotochimico e perdita dei plasticizzanti di cui parleremo nei prossimi paragrafi.

Un'altra tipologia di degrado chimico molto diffusa nel mondo della fotografia è la formazione del cosiddetto specchio d'argento, ossia una patina superficiale di solfuro d'argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Questi composti si vengono a formare soprattutto lungo i lati dei negativi, in quanto i residui di tiosolfato o dei suoi complessi con l'argento, rimasti a causa di un lavaggio non appropriato, si decompongono nel tempo formando  $\text{Ag}_2\text{S}$ . In altri casi la formazione dello specchio d'argento è invece dovuta all'interazione dell'argento con l'idrogeno solfuro ( $\text{H}_2\text{S}$ ) presente nell'aria (Lilienfeld & White, 1930):



Inoltre sempre per reazione con l'aria e in particolare con l'ossigeno gassoso, può avvenire l'ossidazione dell'argento, che porta alla formazione di una patina superficiale di ossido d'argento ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) color nero-marrone:



### 3.2. Degrado fisico

Questa tipologia di degrado è legata soprattutto alla manipolazione dei negativi da parte dell'uomo. Stiamo parlando infatti di danni quali graffi ed abrasioni, di piegature del supporto, di lacune nell'emulsione fotografica, del trasferimento sulla fotografia delle sostanze grasse presenti sulla pelle delle dita, di residui di metalli ossidati e di carta dovuti a una sbagliata manipolazione del materiale fotografico durante il processo di sviluppo del negativo o di conservazione negli archivi.

Per quanto riguarda i negativi su supporto in vetro, uno dei più gravi degradi fisici è il distacco e sollevamento dell'emulsione fotografica dal supporto, che comporta la perdita della leggibilità dell'immagine. Questo è probabilmente dovuto al diverso comportamento del supporto e dell'emulsione fotografica alle variazioni termoigrometriche, il vetro infatti non risente di una variazione dimensionale dovuta a temperatura e umidità relativa, mentre questo



avviene nella gelatina dell'emulsione. Questa differenza crea tensioni tra i due strati che sfocia nel sollevamento dell'emulsione fotografica dal vetro.

Per quanto riguarda invece i negativi su supporto in plastica, il degrado fisico è invece legato all'instabilità della formulazione polimerica: le proprietà di flessione e la stabilità del supporto sono infatti legate al contenuto di plasticizzanti. Con l'invecchiamento dei materiali, si è osservato una migrazione dei plasticizzanti verso la superficie; questo comporta un indurimento del supporto che diventa più rigido e fragile (Bosnir, et al., 2007).

La migrazione dei plasticizzanti dalla matrice sembra tuttavia dovuta alla variazione di pH del supporto (Bosnir, et al., 2007) e non alla variazione di umidità relativa, quindi per quanto riguarda l'acetato di cellulosa il degrado fisico potrebbe essere una conseguenza del processo di deacetilazione che porta il supporto ad avere un pH acido (Richardson, Giachet, Schilling, & Learner, 2014).

### 3.3. Degrado biologico

Gravi danni ai negativi fotografici possono essere causati da funghi e batteri, i quali attaccano principalmente la gelatina utilizzata come strato protettivo e legante dell'emulsione fotografica, e in certi casi anche il supporto stesso del negativo fotografico.

La temperatura e tassi di umidità relativa (RH) elevati, ossia superiore ai 25°C e RH superiore ai 50% (Bereijo, 2004 ), favoriscono la proliferazione di questi microrganismi che provocano biodeterioramento e in casi estremi biodegradazione. Il biodeterioramento può essere considerato come un'incompleta biodegradazione, in quanto portano al deterioramento di alcuni substrati dei negativi e non alla completa mineralizzazione degli stessi, come avviene nella biodegradazione.

Questi agenti creano deterioramento biologico in quanto colonizzano la superficie del manufatto e sviluppano biofilm, interagendo in diversi modi con il materiale. Esistono differenti modi in cui i microrganismi possono compromettere la struttura e la funzione dei negativi fotografici (Flemming, 2010):

- Biofouling, che deriva dal verbo inglese *to foul* = insudiciare, e si riferisce alla presenza sulla superficie di un biofilm, ossia di aggregazioni di microrganismi caratterizzata dalla secrezione di una matrice adesiva e protettiva.

La presenza di questo biofilm crea un secondo strato superficiale che comporta la variazione di permeabilità, della riflessione, della resistenza e del colore della superficie del negativo.

- Degradazione delle catene polimeriche e polipeptidiche attraverso la scissione enzimatica dei legami chimici. I funghi e i batteri infatti non sono in grado di assimilare carbonio atmosferico, ed è per questo che decompongono i materiali organici sui quali si sviluppano, in quanto essi sono una risorsa di carbonio per la loro crescita e sopravvivenza.

Questo comporta una perdita di stabilità e di consistenza del supporto e della gelatina.

- Idratazione e penetrazione della superficie su cui aderiscono. Questo deterioramento è tipico dei funghi, i quali riescono a penetrare grazie alla presenza delle *ife*, ossia dei filamenti uni-pluricellulari di forma cilindrica che costituiscono il corpo vegetativo dei funghi.

Questo comporta la perdita di stabilità e il rigonfiamento dovuto all'acqua presente nelle ife, modifica le proprietà idrofobiche della superficie.

- Diffusione di pigmenti all'interno della struttura polimerica con variazione delle proprietà estetiche
- Degradazione degli additivi, quali plasticizzanti, ritardanti, antiossidanti...etc. presenti nel supporto o nel legante del negativo, che portano alla perdita di svariate proprietà in base all'additivo degradato.

Gli additivi degradati vengono impiegati come fonte di carbonio per la crescita dei batteri o dei funghi.

Nei negativi fotografici il materiale più facilmente attaccabile da funghi e batteri è la gelatina, in quanto costituita da catene polipeptidiche derivanti dal collagene, che risultano un'ottima fonte di carbonio per questi microrganismi. La degradazione della gelatina consiste nella rottura di queste catene polipeptidiche, che causa alterazioni fisiche che vanno dall'assunzione di un aspetto vischioso fino alla sua totale liquefazione (Masetti Bitelli & Vlahov, 1987). Questo risulta un grosso problema in quanto causa la perdita totale dell'immagine negativa.

Sono stati svolti degli studi per identificare i batteri e i funghi presenti all'interno degli archivi fotografici, ed è emersa la presenza di genere di funghi quali *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Alternaria* e *Phoma*, e di batteri quali *Bacillus* e *Staphylococcus* (Abruschi, et al., 2005). La cui attività di degradazione dei materiali fotografici è molto influenzata dalla temperatura e dall'umidità relativa presente negli archivi, infatti è stato osservato che ad un tasso di umidità relativa uguale o superiore al 60% e a una temperatura superiore a 21°C, la crescita dei batteri aumenta notevolmente con conseguente elevata attività di biodeterioramento (Abruschi, Martin-Gonzalez, Del Amo, Corrales, & Catalina, 2004).

Per quanto concerne lo strato di emulsione fotografica, quindi di argento metallico e gelatina, è emerso che l'attività di biodeterioramento di batteri e funghi è inibita e bloccata dalla presenza dei cristalli di argento metallico (Abruschi, Marquina, Del Amo, & Catalina, 2007). Infatti l'argento metallico possiede proprietà biocide, in quanto reagisce con i gruppi tioli (R-SH) degli enzimi o delle proteine, che sono vitali per la loro attività. La reazione con questi gruppi essenziali produce l'inibizione o l'inattivazione delle cellule (Maillard, 2002).

L'emulsione fotografica risulta quindi poco attaccabile e deteriorabile da funghi e batteri.

Il supporto dei negativi viene intaccato meno dall'azione di batteri e funghi:

- Sul supporto in vetro riescono ad attecchire solo se sono presenti liquidi stagnanti e comunque non riescono a svolgere un'azione di biodeterioramento efficace
- Su supporti plastici riescono ad attecchire, tuttavia la presenza di gruppi sostituenti quali acetici e nitrici rendono il supporto più resistente all'attacco di biodeterioramento (Abruschi, et al., 2005). Batteri e funghi riescono ad attaccare questi supporti solo quando questi sono già degradati, ossia quando hanno subito il processo di deacetilazione o denitrificazione (Puls, Wilson, & Holter, 2011).

Quindi solo in determinati casi l'azione dei funghi e dei batteri diventa dannosa per i supporti dei negativi fotografici.

### 3.4. Degrado fotochimico

Con il termine luce si indica quella porzione dello spettro elettromagnetico visibile dall'occhio umano compresa tra i 390 e i 780 nanometri (nm). Al di sotto dei 400 nm troviamo le radiazioni ultraviolette (UV), che avendo una lunghezza d'onda più bassa di quella del visibile hanno

un'energia maggiore. Questo tipo di radiazioni possono creare gravi danni se il materiale viene esposto a esse per lunghi periodi.

In particolare le radiazioni UV, data la loro elevata energia, possono causare diversi tipi di degrado. Bisogna però fare un'ulteriore distinzione all'interno di questa tipologia di radiazioni in quanto creano diversi tipi di degrado:

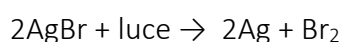
- UVA, che vanno dai 400 ai 315 nm
- UVB, che vanno dai 315 ai 280 nm
- UVC, che vanno dai 280 ai 100 nm

Partendo dagli UVA si riscontra che queste radiazioni non creino evidente deterioramento o ingiallimento, ma che anzi abbiano un effetto sbiancante su materiali plastici ingialliti dagli UVB e UVC (Pickett, 2004). In particolare l'ingiallimento si riscontra quando il materiale è esposto a radiazioni UVB e UVC per lunghi periodi.

Inoltre su supporti in acetato e nitrato di cellulosa grazie ad analisi FTIR-ATR è stato riscontrato che le radiazioni UVC inducono la formazione di nuovi gruppi ossidrilici dovuti all'idrolisi dei gruppi acetile (-COCH<sub>3</sub>) e nitrici (-NO<sub>2</sub>), si assiste quindi a un processo di deacetilazione e denitrazione (Bussiere, Gardette, & Therias, 2014). Inoltre sempre questo tipo di radiazioni crea la degradazione dei plasticizzanti presenti in superficie, tuttavia il supporto si mantiene ancora flessibile e non incline alla rottura. Mentre le radiazioni UVB rendono questi supporti estremamente friabili e fragili, in quanto riescono a penetrare più in profondità, creando un degrado a livelli più profondi (Rambaldi, Suryawanshi, Eng, & Preusser, 2014).

Il degrado fotochimico crea quindi ingiallimento della superficie colpita dalle radiazioni (gelatina o supporto), ma non si limita solo a una variazione estetica, in quanto produce anche un degrado chimico con perdita di gruppi funzionali. Infine ha un effetto anche fisico in quanto la perdita dei plasticizzanti diminuisce la flessibilità del supporto stesso.

L'emulsione fotografiche dopo il processo di sviluppo e fissaggio non è più sensibile alla luce, tuttavia se è stato effettuato un fissaggio insufficiente, i cristalli di AgBr non impressionati e non rimossi, con il tempo provocano l'annerimento dell'immagine negativa per azione della luce (formazione di Ag colloidale):



## PARTE SPERIMENTALE

### 4. Metodologie di indagine diagnostica applicate ai negativi fotografici

#### 4.1. Tecniche fotografiche in luce visibile e UV

Il primo passo è l'analisi visiva dell'oggetto preso sotto studio, in questo caso i negativi fotografici. Questa metodologia di indagine è stata eseguita innanzitutto impiegando uno scanner HP G4050 con risoluzione di 300 DPI per una prima acquisizione delle immagini in formato digitale. E in seguito fotografando i negativi e le diapositive con fotocamera digitale Nikon D300 con obiettivo Nikon 50mm e il tubo di prolunga per macrofotografia, illuminando il negativo con luce visibile diffusa, radente e trasmessa. Nel caso dei negativi e delle diapositive, per le riprese in luce trasmessa è stata impiegata una lavagna luminosa.

Questa operazione viene svolta al fine di creare un archivio digitale e di individuare le caratteristiche della superficie dei negativi e di documentare il loro stato conservativo attuale.

Successivamente i negativi sono stati illuminati con lampade a luce ultravioletta (UV) e fotografate con gli stessi dispositivi sopra elencati. Le sorgenti di luce UV sono delle lampade di Wood portatili, la lunghezza d'onda viene impostata a 254 nm (UVC). Le foto vengono effettuate in una stanza buia in modo tale che l'unica sorgente illuminante siano le lampade di Wood e non vi siano interferenze con la luce visibile. L'unica radiazione che viene quindi catturata dalla macchina digitale è quella derivante dall'eccitazione del campione irradiato dall'UV.

La luce ultravioletta è un metodo d'indagine non invasivo, che viene impiegato per l'identificazione, la caratterizzazione e la valutazione delle condizioni e dei trattamenti dei negativi.

Questa tecnica è stata utilizzata sia nella fase preliminare del presente elaborato, sia nello studio finale, per evidenziare i possibili cambiamenti nel negativo in seguito ai trattamenti svolti.

#### 4.2. Microscopia ottica

La microscopia ottica, come le tecniche fotografiche, permette di individuare informazioni preliminari importanti, difficilmente osservabili ad occhio nudo. L'aumento progressivo di

ingrandimento consente, infatti, uno studio sempre più approfondito della superficie del negativo fotografico e il particolare dell'emulsione fotografica.

La microscopia ottica va quindi a completare l'indagine fatta con le tecniche fotografiche, fornendo informazioni maggiori sui cristalli d'argento costituenti l'emulsione fotografica sia prima che dopo i trattamenti al plasma svolti su alcuni negativi.

Gli strumenti utilizzati nel presente studio per l'osservazione ottica sono: microscopio ottico digitale Dino-Lite Pro UV, con un ingrandimento fino a 200X, e microscopio ottico Leika DM LM.

#### 4.3. Spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR)

La Spettroscopia infrarossa (FT-IR, ATR) è una tecnica analitica che permette di ottenere informazioni sui legami chimici e sulla struttura molecolare dei materiali, sia organici che inorganici. È un'analisi qualitativa e viene impiegata per il riconoscimento dei gruppi funzionali caratterizzanti il campione.

La tecnica è basata sul principio che i legami chimici, o gruppi di legame, vibrano a frequenze caratteristiche se colpiti da una radiazione infrarossa di determinata lunghezza d'onda. Una molecola, infatti, se esposta a radiazione infrarossa, assorbe energia a una frequenza caratteristica, legata alla sua struttura chimica.

Le radiazioni infrarosse non hanno energia sufficiente per eccitare gli elettroni sui livelli più alti, ma possono indurre transizioni tra livelli di energia vibrazionale e rotazionale. Le transizioni vibrazionali più comunemente osservate sono denominate di stretching, bending e twinsting. Una molecola complessa possiede molti moti di vibrazione che coinvolgono la struttura nel suo insieme e che danno origine a una serie di bande a bassa energia.

Lo spettro che si ottiene nell'intervallo di lunghezza d'onda da 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , riporta le bande di assorbimento relative a ogni legame o gruppo di legami.

Nelle misure IR-ATR su negativi fotografici, il campione è posto direttamente a contatto con uno strumento ottico, definito elemento di riflessione interna, costituito da un cristallo ad elevato indice di riflessione. Nel presente studio è stato impiegato il diamante.

Uno dei vantaggi di questa tecnica è che il negativo non deve essere campionato né trattato precedentemente. Si tratta infatti di un'analisi non invasiva, in cui l'oggetto analizzato rimane integro.

La strumentazione utilizzata per le misure consisteva in uno spettrofotometro Nicolet NEXUS 670. Gli spettri sono stati registrati tra  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  effettuando 32 scansioni, con una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$ .

L'elaborazione degli spettri è stata eseguita con il software OMNIC 6.0 della Thermo Nicolet.

Dall'analisi degli spettri ottenuto è possibile ottenere informazioni sia sull'emulsione fotografica, come per esempio il legante impiegato, che sulla tipologia di supporto che costituisce il negativo (plastica o vetro).

#### 4.4. Microscopia elettronica a scansione (SEM) e Spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)

La microscopia elettronica è una tecnica che permette l'osservazione di campioni con ingrandimenti e risoluzioni molto maggiori rispetto alla microscopia ottica ordinaria. Se accoppiata alla spettroscopia a dispersione di energia (EDX), permette di avere informazioni qualitative e semi-quantitative sul campione.

Il microscopio elettronico a scansione sfrutta la generazione di un fascio di elettronico ad alta energia nel vuoto, questo perché se gli elettroni incontrassero una certa quantità di molecole d'aria nel loro tragitto per raggiungere il campione, questi colliderebbero con le molecole di gas e si disperderebbero senza raggiungere il campione.

Il fascio viene focalizzato da un sistema di lenti elettroniche per scansionare un'area del campione: viene cioè pilotato in sequenza, punto dopo punto, su una piccola zona rettangolare del campione sotto osservazione. Nell'interazione tra il fascio primario e gli atomi costituenti il campione vengono generati diversi segnali:

- il segnale degli elettroni secondari (SE), che forniscono un'immagine del campione che mette in evidenza la sua tridimensionalità e la sua morfologia
- il segnale degli elettroni retro diffusi (back scattered electrons) che mette in evidenza la distribuzione degli elementi all'interno del campione
- il segnale dei Raggi-X emessi per fluorescenza dal campione dopo l'irradiazione che permette di effettuare un'analisi qualitativa e semi-quantitativa (EDX).

Questi diversi segnali vengono acquisiti da opportuni detectors e successivamente elaborati fino a formare un'immagine ingrandita e a vari livelli di grigio, che permette quindi di avere informazioni sulla morfologia della superficie. Mentre, grazie allo spettrometro a dispersione

di energia, si riesce a rilevare la presenza di elementi con numero atomico superiore a 5, quindi a partire dal Boro in poi.

Lo strumento utilizzato in questo studio è un SEM da banco Hitachi Tabletop Microscope TM3000; in questo strumento, l'analisi morfologica (immagine) è ottenuta rilevando gli elettroni secondari. Il SEM è accoppiato ad una microsonda EDX con software SwiftED3000 che consente di eseguire analisi e mappature elementari. L'energia del fascio viene impostata a 15 KeV sia per l'analisi morfologica che per quella elementare.

A causa delle dimensioni del piattello porta-campioni (circa 7x8 cm) e della camera da vuoto, solo i negativi su pellicola flessibile sono stati analizzati con questa tecnica. Inoltre, sempre a causa delle dimensioni, si è potuto analizzare solo alcuni punti dei negativi su pellicola, vista la limitata possibilità di movimento del piattello lungo l'asse X/Y.

I negativi interi sono quindi stati inseriti all'interno della camera del SEM e fissati al porta-campioni con nastro conduttore, di modo da formare un ponte tra il piattello metallico e l'emulsione fotografica in quanto il supporto in plastica non è conduttivo.

#### 4.5. Sorgenti al plasma

Il termine plasma viene usato per indicare un insieme di particelle cariche (ioni e elettroni) che globalmente si mantiene neutro.

In modo più specifico, esso rappresenta uno stato di organizzazione della materia corrispondente a quello di un gas ionizzato. Tutti o più frequentemente una parte significativa degli atomi che compongono un plasma presentano una carica elettrica individuale positiva oppure negativa, imputabile rispettivamente alla cessione o all'acquisizione di elettroni, anche se nel suo insieme il corpo del plasma risulta elettricamente neutro in quanto queste cariche si compensano dal punto di vista statistico.

In un plasma ogni particella elettricamente carica è condizionata nei suoi movimenti da altre particelle di carica uguale e di carica opposta, certamente di più da quelle vicine, ma in linea di principio da tutte quelle che compongono la massa. Esso si comporta quindi come un fluido unitario, ma per il fatto stesso di essere costituito da particelle elettricamente cariche, è in grado di condurre una corrente elettrica e di interagire con i campi elettromagnetici.

Per generare un plasma, ossia portare la materia allo stato di plasma, sono necessarie due condizioni: la sua rarefazione e un grande apporto di energia.

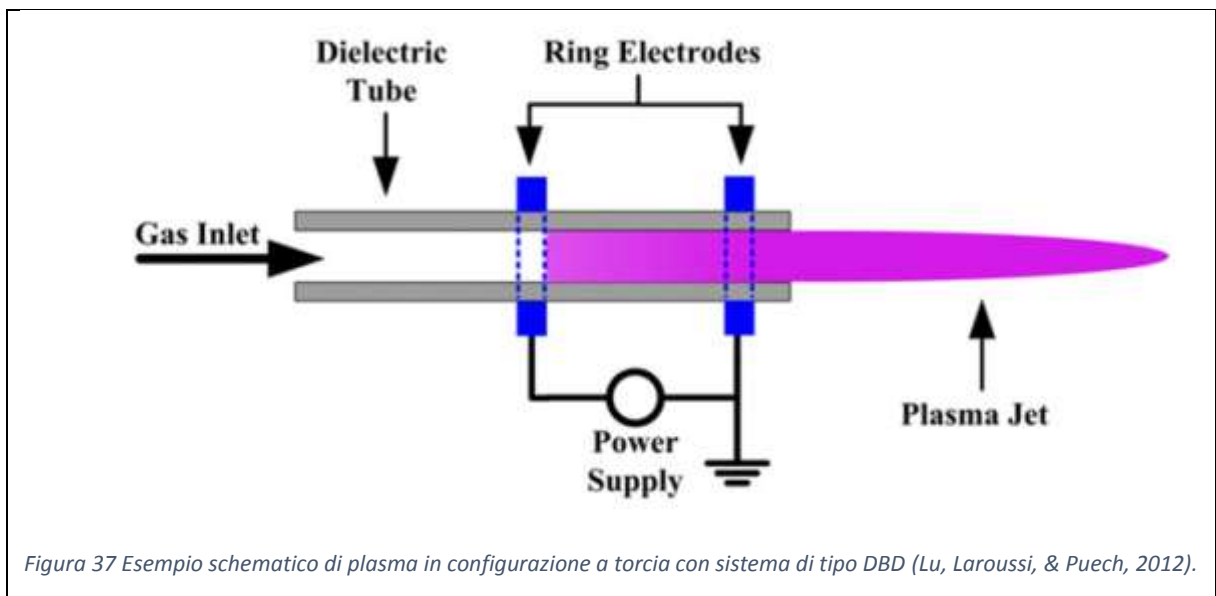


La rarefazione si raggiungeva in passato tramite un alto grado di vuoto ma lo sviluppo della tecnica ha ora permesso l'uso del plasma in condizioni di pressione atmosferica.

Invece l'energia necessaria per generare e sostenere il gas ionizzato viene fornita da calore, corrente elettrica o radiazione elettromagnetica.

Il plasma impiegato in questa sperimentazione è un plasma atmosferico a bassa temperatura in configurazione a torcia, Stylus Plasma Noble, sviluppato da Nadir s.r.l. e si basa su un sistema di tipo DBD (dielectric barrier discharge).

Il sistema DBD è costituito, nel nostro caso, da una doppia coppia di elettrodi anulari posti attorno ad un cilindro di materiale dielettrico all'interno del quale viene fatto fluire il gas da ionizzare. Alla prima coppia di elettrodi viene applicata un'alta tensione (circa 10kV) che lavora a bassa frequenza; questa prima coppia ha il compito di innescare il plasma. La seconda coppia è collegata ad un generatore in radiofrequenza che ha invece il compito di sostenere il plasma in condizioni di alta frequenza al fine di ridurre la mobilità degli ioni rispetto a quella degli elettroni (Lu, Laroussi, & Puech, 2012). Tale accorgimento consente di ottenere un plasma molto ricco di specie attive ad una temperatura più bassa (Fig.37).



Applicando quindi un'opportuna tensione agli elettrodi si ottiene l'innesco e il mantenimento del plasma all'interno del cilindro. I prodotti dell'innesco fluiscono poi verso l'esterno, sospinti dallo stesso flusso di gas, attraverso l'ugello posto all'estremità opposta.

L'ulteriore innovazione introdotta dallo Stylus Plasma Noble, utilizzato in questo lavoro di tesi, risiede nell'uso di un plasma costituito non solo da Argon ma anche da una miscela di gas costituita da argon-idrogeno. Questo sta a significare che il flusso di gas principale è Argon, ma

aggiungendo una piccola percentuale di idrogeno nella miscela di gas ionizzante, esso assume proprietà riducenti nei confronti della superficie trattata.

In questa sperimentazione si è utilizzata una percentuale di H<sub>2</sub> in Ar pari allo 0,1 %, ed un flusso complessivo della miscela pari a 10 L/min. Per tutta la sperimentazione è stato inoltre introdotto all'esterno un flusso di azoto alla pressione di 1 bar al fine di raffreddare gli elettrodi, ed al fine di isolare, tramite un opportuno cappuccio, la piuma di plasma dal contatto con l'ossigeno presente nell'aria, garantendo il mantenimento dell'atmosfera riducente necessaria a questo lavoro.

Il plasma che viene prodotto ad una potenza molto bassa, sempre inferiore ai 30W, e permette al materiale trattato di non superare la temperatura di 50°C; caratteristica molto importante in questo progetto di tesi, in quanto i materiali trattati sono molto suscettibili al calore.

La forma di questo macchinario è quello di una torcia cilindrica, ed è possibile utilizzarlo manualmente come una sorta di penna. Tuttavia, al fine di avere una riproducibilità del trattamento effettuato nei vari campioni, si è deciso di mantenere la torcia in posizione fissa e di muovere manualmente il campione appoggiato su una piattaforma. La torcia è stata quindi montata su un sostegno a una distanza di 0,5 mm dalla superficie del campione come si può vedere nella figura 38.



*Figura 38 Foto della torcia progettata da Nadir s.r.l e dell'assetto utilizzato durante la sperimentazione*

L'area dello spot di trattamento equivale a 1 cm<sup>2</sup> e si è deciso di trattare solo alcune parti dei negativi, coprendo la restante superficie con una mascherina in carta.

Il plasma atmosferico è stato impiegato in questo studio principalmente con due funzioni:

- Pulitura delle superfici da depositi incoerenti come la polvere, ma anche coerenti: muffe, patine biologiche, strati protettivi polimerici (es. Paraloid B67), colle...etc.
- Processi di ossido-riduzione nei materiali o patine metalliche, attraverso l'utilizzo di plasma riducente o ossidante che permette di riportare i metalli degradati allo stato originario.

Sfruttando inoltre le conoscenze acquisite dalle precedenti sperimentazioni sulla pietra e sui dagherrotipi (V. Falzacappa, 2011) (Delva, 2014/2015).

## 5. Risultati e discussione

### 5.1. Schede tecniche e caratterizzazione preliminare dei campioni

Il materiale fotografico analizzato in questo lavoro proviene interamente dalla Fondazione Giorgio Cini di Venezia.

La Fondazione è stata costituita il 20 aprile 1951 da Vittorio Cini in memoria del figlio morto in un incidente aereo, con lo scopo di creare un istituto di studi sulla civiltà veneta e in particolare su Venezia. Attualmente è sede degli istituti di storia, musica, teatro e arte e ospita la storica biblioteca di circa 15.000 volumi, oltre a una collezione di manoscritti e collezione d'arte.

L'Istituto di Storia dell'Arte della Fondazione Giorgio Cini possiede, una ricchissima fototeca comprendente circa 730.000 fotografie, suddivise in una trentina di fondi fotografici. Si tratta di una fototeca focalizzata sull'arte veneta, è infatti presente un'ampia sezione topografica sul Veneto e Venezia. Tuttavia sono presenti materiali riguardanti non soltanto le regioni d'Italia ma anche di musei esteri e di collezioni private.

Il materiale analizzato in questa tesi può essere così suddiviso:

- due diapositive provenienti dal fondo Viancini
- cinque lastre negative con supporto in vetro
- quattro negativi con pellicola flessibile.

5.1.1. Scheda del campione F9

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA n° di inventario	Fondo Viacini Scatola 2 Varie C S.18
	OPERA FOTOGRAFATA Titolo\Soggetto Artista Luogo	
	DATA\EPOCA	
	FOTOGRAFO	
	IPOTESI SUL PROCEDIMENTO	Positivo su pellicola
	DIMENSIONI Immagine Busta	12,7X17,8 cm 13,5X18,4 cm
	ISCRIZIONI	

*Descrizione*

La diapositiva si presenta inserita all'interno di una busta, costituita da un foglio trasparente nella parte anteriore e da un foglio plastificato bianco nella parte posteriore. Il tutto è tenuto insieme da una cornice di nastro adesivo nero.

La diapositiva fotografa una tela appoggiata su un supporto, probabilmente una sedia, in cui sono presenti quattro uomini in movimento. Il soggetto presente al centro della tela è seminudo, coperto solamente da un paio di calzoncini bianchi; esso è appoggiato a una colonna e sullo sfondo è presente un palazzo con un colonnato.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA	
FRONTE	RETRO: LATO EMULSIONE
	

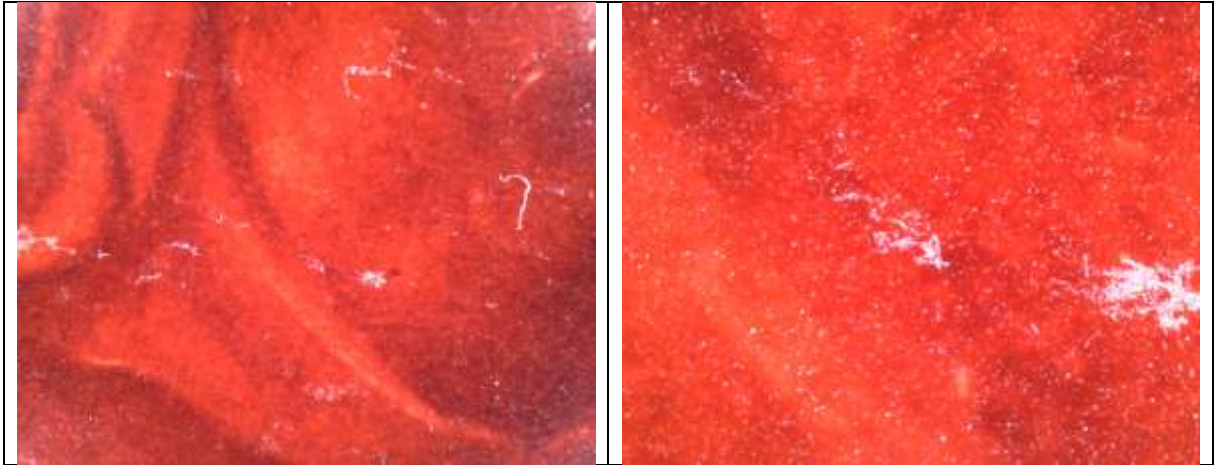
Le riprese fatte impiegando fotocamera digitale in luce trasmessa mettono in evidenza le buone condizioni conservative dell'opera: il supporto plastico sembra aver mantenuto le condizioni originali, infatti non presenta imbarcamento ma è perfettamente piano.

Per quanto concerne l'emulsione fotografica non sono presenti abrasioni o lacune, solo la presenza di una graffetta nel lato corto inferiore ha creato due piccoli fori nella diapositiva.

Queste buone condizioni conservative sono probabilmente dovute alla presenza della busta trasparente che ha protetto la diapositiva da un contatto diretto con l'ambiente esterno.

Con le analisi fatte con il microscopio ottico a contatto si nota infine un deposito superficiale incoerente, probabilmente polvere accumulata nel corso del tempo.

MICROSCOPIO OTTICO A CONTATTO	
50X	120X



Le osservazioni fatte con luce radente e ultravioletta non mettono in evidenza alcuna informazione aggiuntiva, per questo si è deciso di non inserirle all'interno di questo elaborato.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

Lo spettro ATR ottenuto con il campione F9 (Fig. 39) presenta una banda di assorbimento molto forte e ampia intorno ai  $3285\text{ cm}^{-1}$  attribuibile allo stretching del gruppo  $-\text{OH}$ . Ai  $2929\text{ cm}^{-1}$  vi è un picco attribuibile allo stretching dei  $-\text{CH}$  alifatici.

Possiamo evidenziare la presenza di medium proteico che può essere identificato dai picchi delle ammine primarie, a  $1626\text{ cm}^{-1}$ , e delle ammine secondarie a  $1535\text{ cm}^{-1}$ , insieme ai picchi più esili a  $1447, 1400, 1332\text{ cm}^{-1}$  sempre legati a questi composti. Questi due intensi picchi sono tipici di un diverso numero di proteine (albumina, gelatina, caseina, etc.), tuttavia grazie alla ricerca bibliografica sui materiali impiegati nella produzione dei negativi fotografici e confrontando lo spettro del campione F9 con quello di riferimento ricavato dalla libreria IRUG (Infrared and Raman Users Group) (Fig.40), deduciamo che questi picchi siano riconducibili alla gelatina.

In quanto presente sia nell'emulsione fotografica come legante che come possibile strato protettivo superficiale, che fungeva da protettivo.

Si è deciso di presentare insieme gli spettri del lato fronte (in verde) e del lato emulsione (in rosso) in quanto molto simili (Fig.39). La presenza di gelatina riscontrata in entrambi i lati della diapositiva ci porta a pensare che essa avesse una duplice funzione: sia di legante nell'emulsione fotografica che come strato protettivo superficiale.

Questo tuttavia ci impedisce di avere informazioni a riguardo del supporto stesso, che rimane illeggibile data la presenza di questa sostanza.

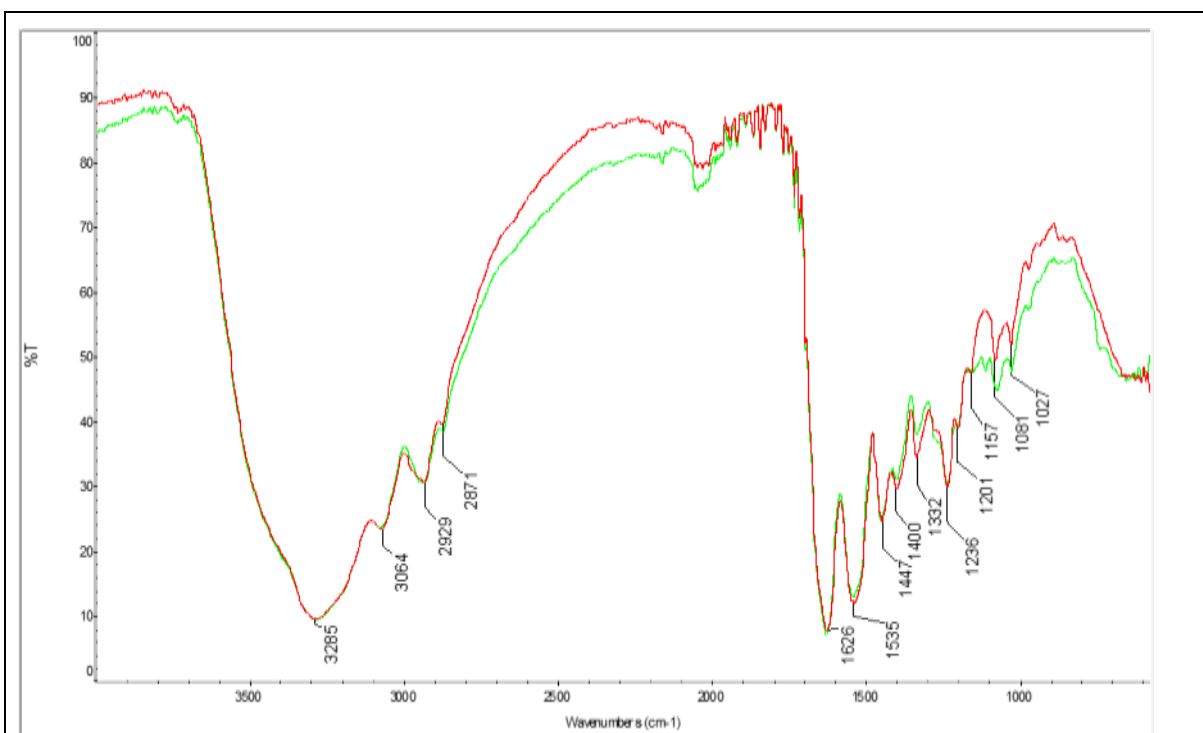


Figura 39 Spettro del campione F9 (color verde lato fronte, color rosso lato emulsione)

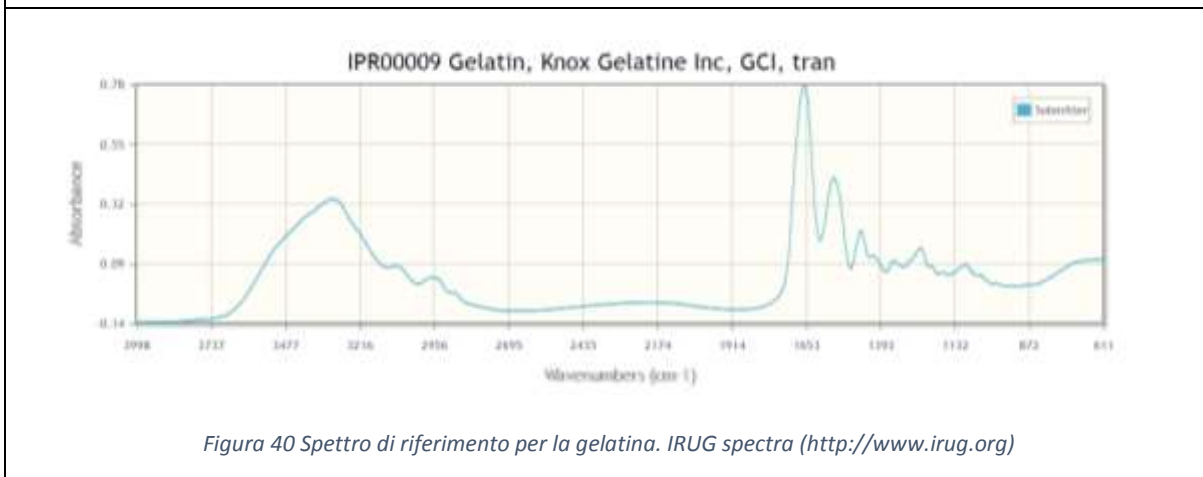


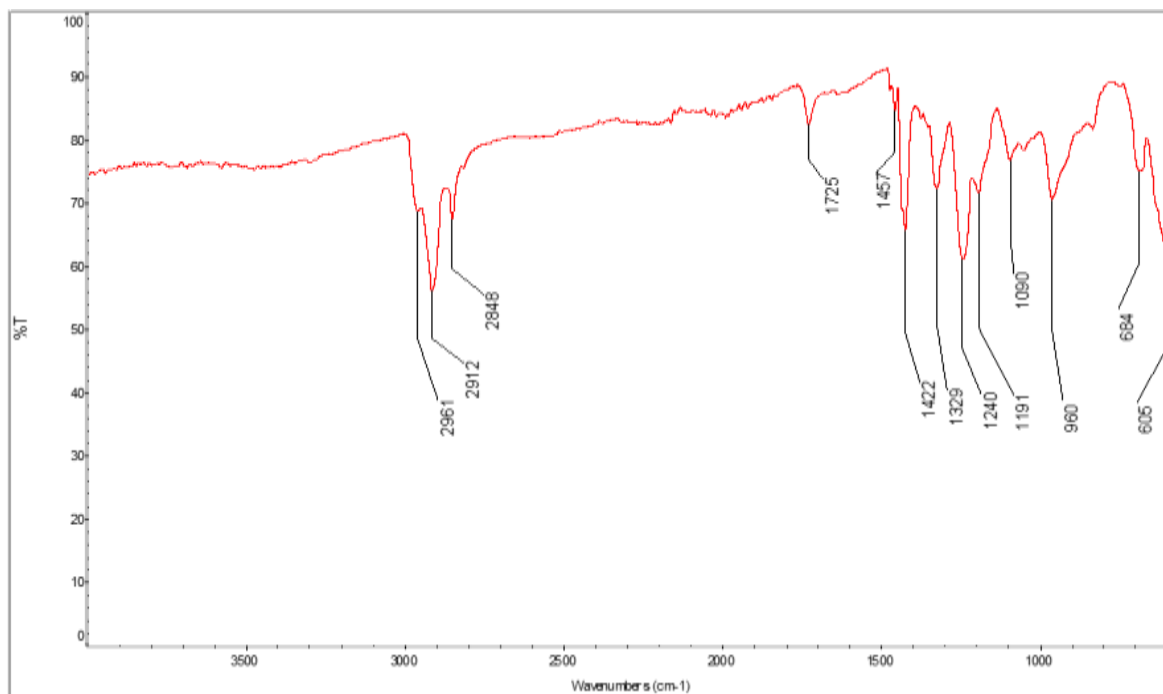
Figura 40 Spettro di riferimento per la gelatina. IRUG spectra (<http://www.irug.org>)

Tutte le misurazioni effettuate sul lato fronte e retro dei campioni con supporto plastico (F9, F10, N16, N17, N18, N19) e sul lato retro dei campioni con supporto in vetro (L11, L12, L13, L14, L15) provenienti dalla fondazione Cini, riportano uno spettro simile se non identico a quello del campione F9 qui sopra riportato. Gli spettri ottenuti sono quindi riferibili alla gelatina e non è stato possibile ricavare informazioni aggiuntive sul supporto.

Per evitare di rendere la lettura ripetitiva si è quindi deciso di riportare gli spettri con le stesse caratteristiche nell'Appendice.



È stata svolta anche un'analisi sul nastro adesivo nero presente nella busta per individuare il tipo di materiale e di colla costituente (Fig.41).



*Figura 41 Spettro del nastro adesivo nero*

Lo spettro ATR mostra tre bande di assorbimento a 2912 e 2848 cm<sup>-1</sup> con una spalla a 2961 cm<sup>-1</sup> dovute allo stretching dei -CH e i picchi presenti intorno ai 1400 cm<sup>-1</sup> sono invece dovuti ai bending dei C-H alifatici.

La presenza di un picco più intenso a 1240 cm<sup>-1</sup> attribuibile al bending dei C-H, e le bande di assorbimento a 605 e 684 cm<sup>-1</sup> dovute ai C-Cl ci porta a pensare che si tratti di un polimero vinilico, in particolare di cloruro di polivinile (PVC). Il confronto con lo spettro di riferimento del PVC presente in libreria, visibile in Figura 42 conferma questa ipotesi.

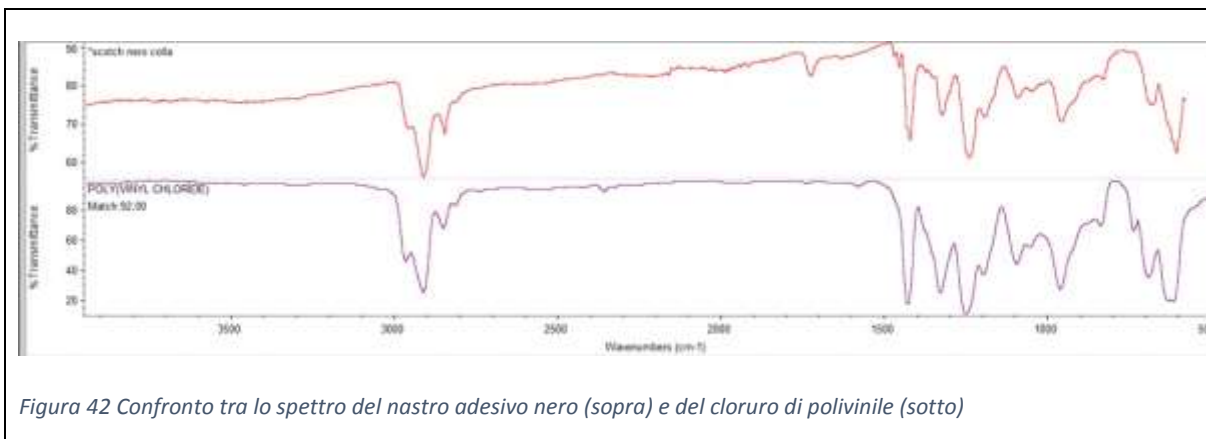


Figura 42 Confronto tra lo spettro del nastro adesivo nero (sopra) e del cloruro di polivinile (sotto)

Tuttavia si nota una discrepanza dovuta alla presenza di un picco a 1725 cm<sup>-1</sup> solitamente attribuibile allo stretching del gruppo carbonilico (C=O), e non presente nel cloruro di polivinile. Questo picco può essere attribuibile invece alla presenza della colla del nastro adesivo, solitamente costituita da gomma naturale o sintetica. Infatti confrontando lo spettro con quello di una resina naturale presente in bibliografia, visibile in figura 43, si può notare la presenza di questo intenso picco intorno ai 1700 cm<sup>-1</sup>.

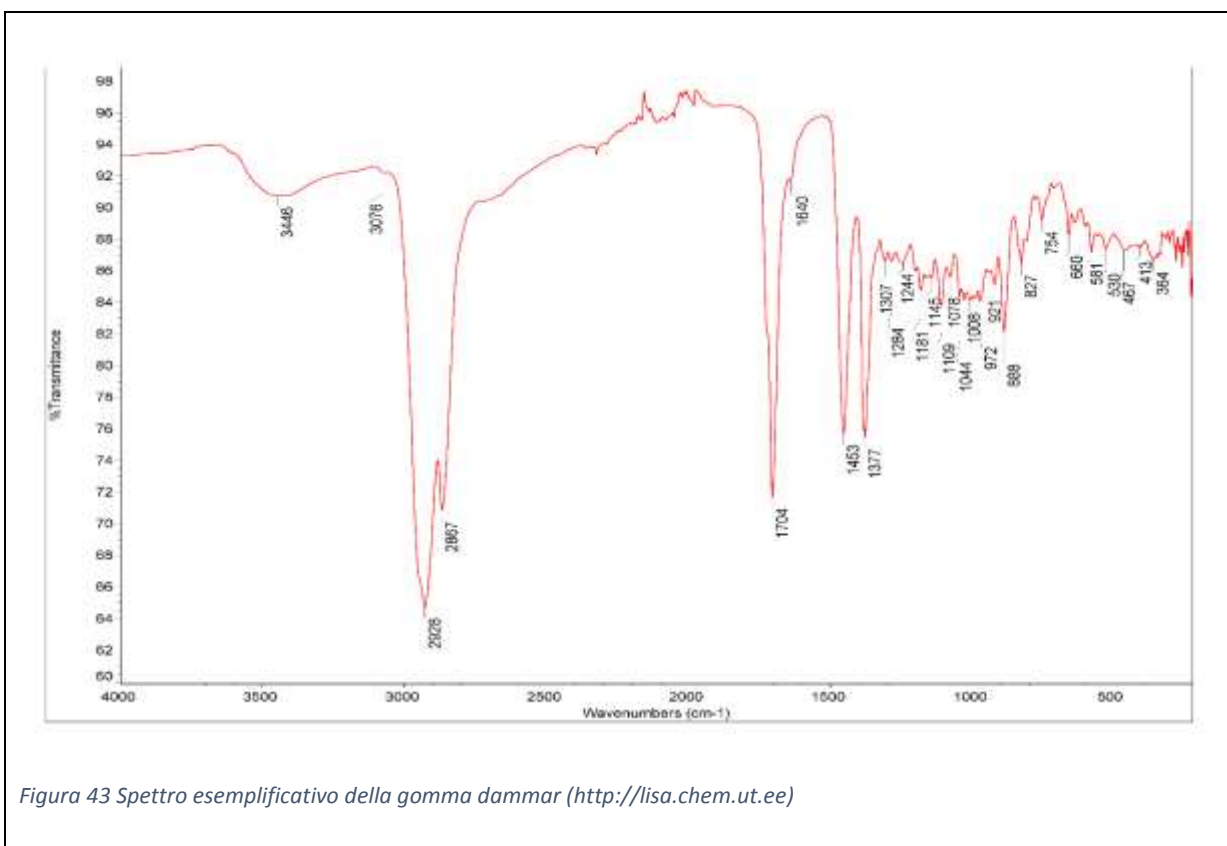


Figura 43 Spettro esemplificativo della gomma dammar (<http://lisa.chem.ut.ee>)

Questa analisi conferma che il nastro adesivo sia costituito da cloruro di polivinile (PVC), una tipologia di nastro attualmente prodotto utilizzando come adesivo gomma naturale o sintetica.

5.1.2. Scheda del campione F10

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	<p>FONDO DI PROVENIENZA</p> <p>n° di inventario</p>	<p>Fondo Viancini</p> <p>Scatola 2, Vouet 18</p>
	<p>OPERA FOTOGRAFATA</p> <p>Titolo\Soggetto</p> <p>Artista</p> <p>Luogo</p>	
	<p>DATA\EPOCA</p>	
	<p>FOTOGRAFO</p>	
	<p>IPOTESI SUL PROCEDIMENTO</p>	<p>Positivo su pellicola</p>
	<p>DIMENSIONI</p> <p>Immagine</p> <p>Busta</p>	<p>12,7X17,8 cm</p> <p>13,5X18,4 cm</p>
<p>ISCRIZIONI</p>		

*Descrizione*

La diapositiva fotografa una tela appoggiata ad un cavalletto di legno; in questa tela viene dipinta una giovane donna vestita con abiti voluminosi, che tiene in mano un pennino di piuma mentre è appoggiata ad un tavolo con dei libri. Il volto della donna non guarda verso l'osservatore ma lateralmente e anche il suo busto è girato a guardare qualcosa in lontananza. Nella diapositiva si nota in basso la presenza della scala dei colori campioni, impiegata per il controllo dell'equilibrio cromatico e della giusta esposizione della foto analogica.

## DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE



RETRO: LATO EMULSIONE



## MAPPATURA DEL DEGRADO

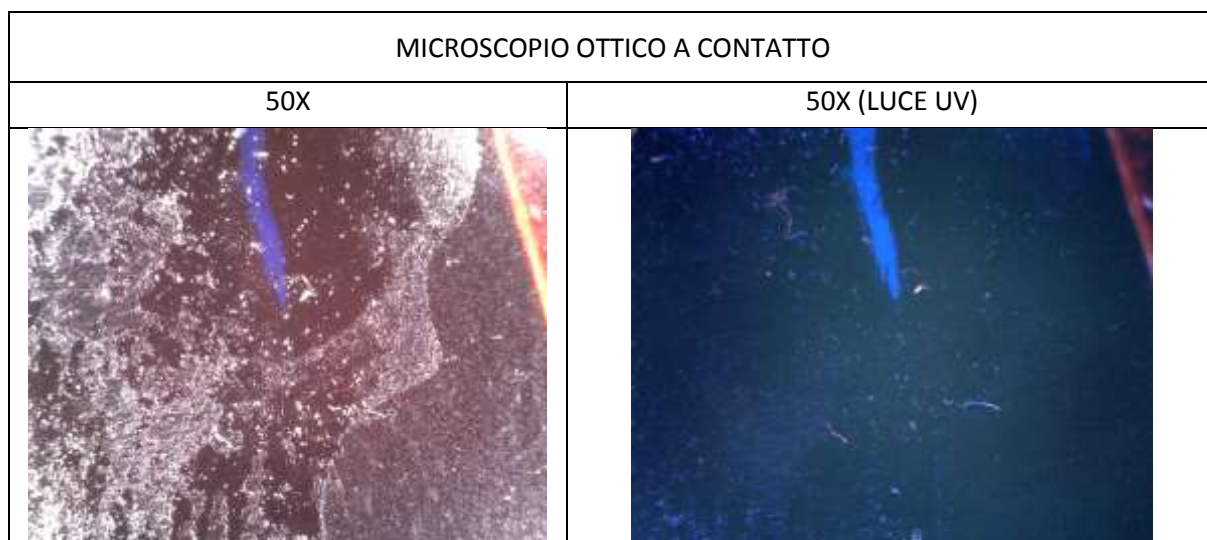


### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Le riprese fatte con macchina fotografica digitale in luce trasmessa mettono in luce un buono stato di conservazione dell'opera, il supporto plastico infatti non presenta né lacune né imbarcamento e sembra aver mantenuto le sue capacità elastiche.

Lo strato dell'emulsione fotografica non presenta sollevamenti, è infatti ben adesa al supporto; tuttavia in seguito alle osservazioni fatte con microscopio ottico a contatto, si è notata la presenza di un deposito superficiale incoerente (polvere) e di una macchia trasparente lungo tutto il bordo destro della diapositiva.



Le osservazioni fatte con luce radente e ultravioletta non mettono in evidenza alcuna informazione aggiuntiva, per questo si è deciso di non inserirle all'interno di questo elaborato.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

Lo spettro del campione F10 sia sul lato fronte che sul lato retro (emulsionato) risulta sovrapponibile a quello del campione F9. Quindi, come già spiegato nel paragrafo precedente, si rileva la presenza di gelatina non soltanto sul lato emulsionato ma su entrambi i lati della diapositiva. (Per la visione dello spettro si rimanda all'*Appendice*).

Quindi anche in questo caso non è stato possibile avere informazioni sulla tipologia di supporto plastico.

L'analisi fatta sulla zona della diapositiva che presenta una macchia trasparente, ha messo in luce la presenza di residui attribuibili al nastro adesivo in cloruro di polivinile analizzato nel paragrafo precedente (paragrafo 5.1.1) (Fig.44). In quanto dallo spettro, oltre ai picchi attribuibili alla gelatina ( $3279$  e  $3181\text{ cm}^{-1}$  stretching del gruppo  $\text{-OH}$ , e  $1626$ ,  $1533\text{ cm}^{-1}$  delle

ammine), sono presenti anche i picchi nella zona dei  $2900\text{ cm}^{-1}$  attribuibili ai  $-\text{CH}$ , a  $1730\text{ cm}^{-1}$  dovuti ai  $\text{C}=\text{O}$  che indicano la presenza di tracce di nastro adesivo e della sua colla adesiva. Si può infatti supporre che, vista la tipologia simile di negativo, fosse stato applicato nastro adesivo nero della stessa tipo anche su questa diapositiva o più probabilmente che i due negativi fossero stati posti in contatto e conservati insieme.

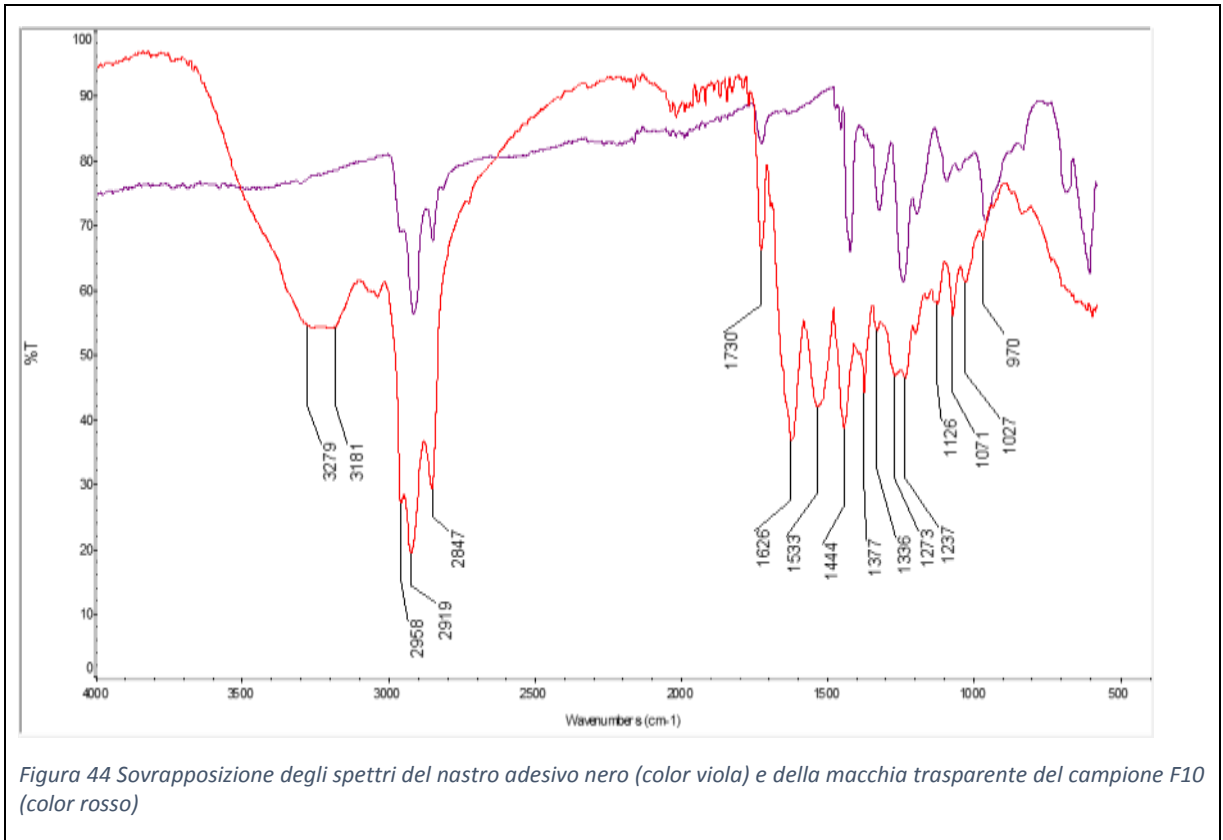


Figura 44 Sovrapposizione degli spettri del nastro adesivo nero (color viola) e della macchia trasparente del campione F10 (color rosso)

5.1.3. Scheda del campione L11

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA n° di inventario	1651
	OPERA FOTOGRAFATA Titolo\Soggetto	Adorazione dei pastori Part.: l'uccello sul muretto
	Artista	Giovanni Battista Zampezzi
	Luogo	Duomo di Castelfranco
	DATA\EPOCA	1957
	FOTOGRAFO	Fiorentini
	IPOTESI SUL PROCEDIMENTO	Negativo su lastra in vetro
	DIMENSIONI Immagine Busta	12,7X17,8 cm 13X18 cm
ISCRIZIONI/NOTE		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Copia da J.Bassano</li> <li>- Numero scritto con penna indelebile 1651</li> </ul>

*Descrizione*

Il negativo su lastra di vetro fotografa un particolare del dipinto presente nel Duomo di Santa Maria e San Liberale a Castelfranco Veneto (TV). In particolare viene immortalata la parte dello sfondo della tela in cui è presente un uccello appoggiato a un muretto; si vede inoltre il paesaggio naturale presente sullo sfondo e parte di due personaggi che vanno a comporre la scena raffigurata nella tela.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE (LUCE TRASMESSA)



RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)





FRONTE (LUCE RADENTE)



RETRO (LUCE RADENTE)



RETRO (LUCE UV)



INVERSIONE IN POSITIVO



## MAPPATURA DEL DEGRADO

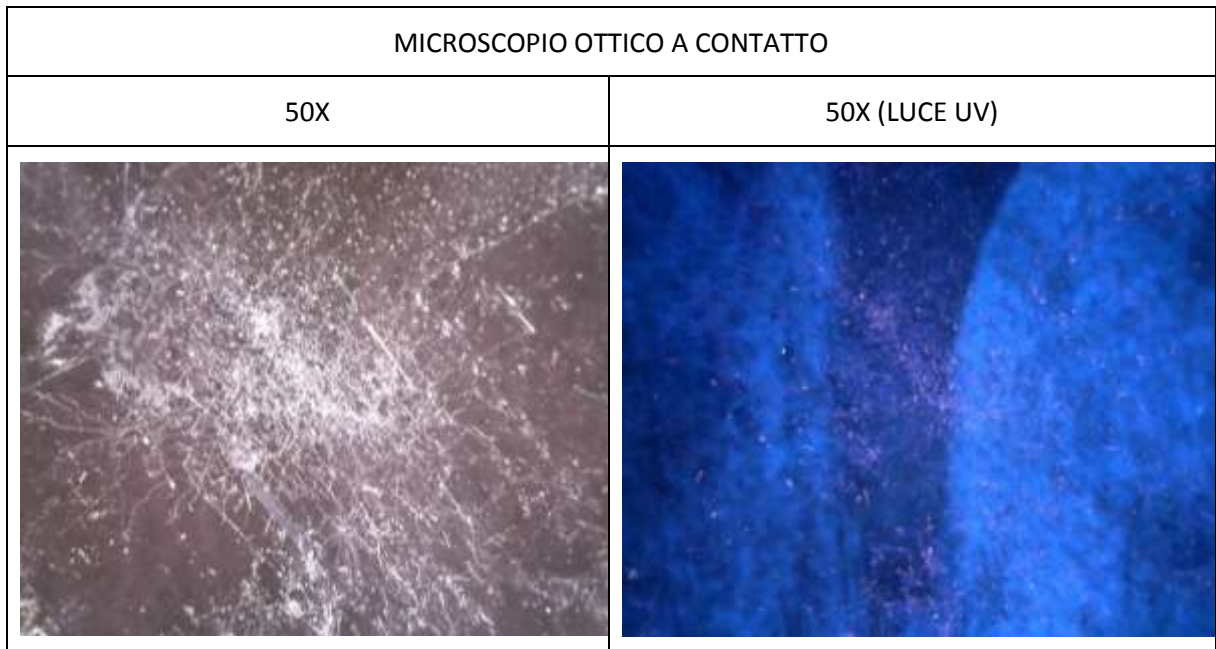


### LEGENDA

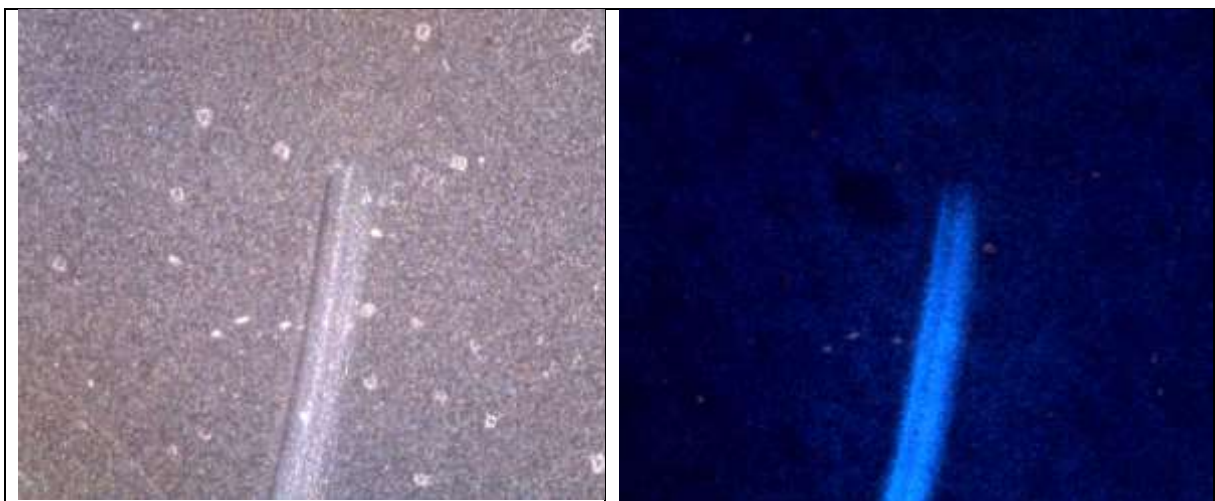
- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Le riprese fatte con macchina fotografica digitale mettono in luce lo stato di conservazione dell'opera. In particolare il supporto in vetro del negativo risulta completamente integro e non danneggiato; grazie alle riprese fatte in luce trasmesse sul lato fronte, si può notare che è

presente in superficie un deposito di polvere e macchie circolari accumulate durante il periodo di archiviazione. Inoltre, in seguito ad osservazioni svolte con microscopio ottico a contatto, si è riscontrata la presenza di degrado biologico, in quanto sono presenti alcune tracce circoscritte di muffe.

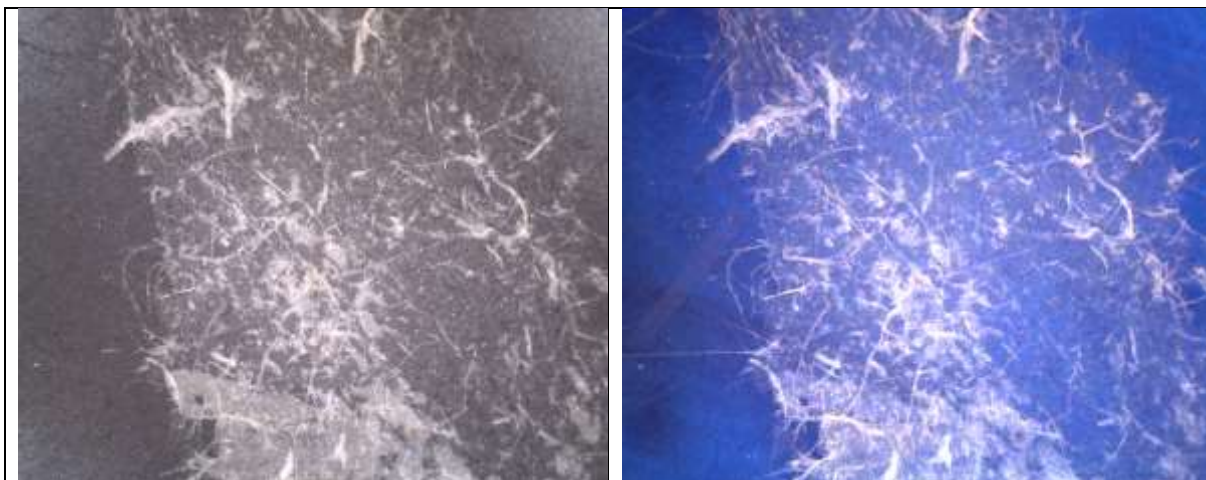


Per quanto concerne l'emulsione fotografica, essa si presenta ben adesa al supporto, non sono infatti presenti sollevamenti. Tuttavia sono presenti: piccole lacune della pellicola lungo i bordi della lastra, con un diametro di 3-4 mm, e alcune crepe che rompono la continuità dello strato e graffi o lievi solchi sulla superficie dell'emulsione.



Inoltre oltre alla presenza di un deposito incoerente di polvere, sulla superficie troviamo adesi piccoli frammenti di carta, probabilmente derivanti dalle buste che fungono da contenitore

delle lastre. Come è possibile vedere negli ingrandimenti fatti con il microscopio ottico a contatto:

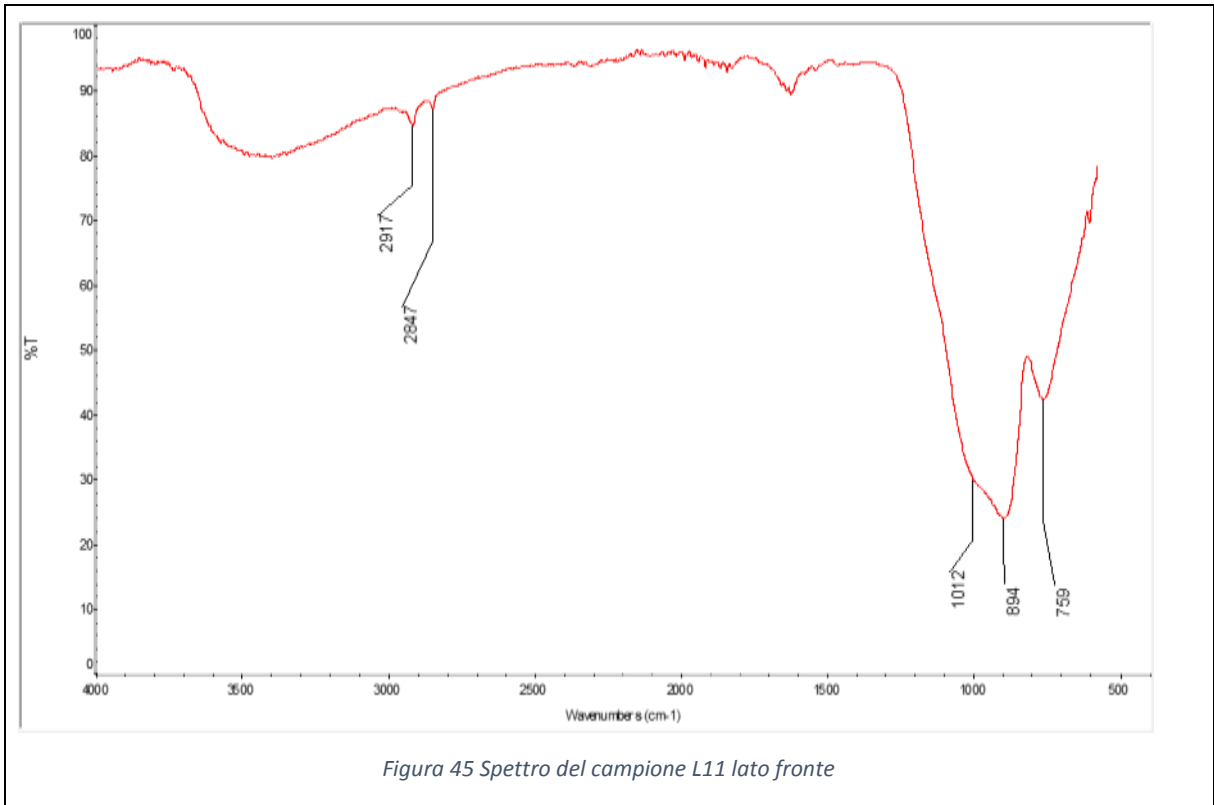


Infine lungo tutto il bordo esterno dell'emulsione fotografica è presente lo specchio d'argento.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

Lo spettro ottenuto dall'analisi ATR del lato retro del negativo mette in luce, anche in questo caso, la presenza della sola gelatina. Quindi si deduce che si tratta di un negativo alla gelatina su lastra di vetro. (Per la visione dello spettro si rimanda all'*Appendice*)

Mentre nello spettro ricavato nel lato fronte (Fig. 45) possiamo individuare gli assorbimenti legati al quarzo ( $\text{SiO}_2$ ) e ai fillosilicati: i picchi a  $1012$  e  $894 \text{ cm}^{-1}$  dovuti allo stretching asimmetrico del Si-O-Si, e a  $759 \text{ cm}^{-1}$  dovuto allo stretching simmetrico del Si-O-Si. Anche il picco arrotondato nella zona intorno ai  $3500 \text{ cm}^{-1}$  è legato allo stretching dei gruppi -OH, riconducibile all'acqua di idratazione dei silicati.



Con questa analisi si è quindi riscontrata la sola presenza di quarzo, che è il principale componente del vetro. Ciò ci ha permesso di escludere la presenza di ogni patina o strato sul lato fronte del negativo.

5.1.4. Scheda del campione L12



SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA n° di inventario	13463
	OPERA FOTOGRAFATA Titolo\Soggetto Artista Luogo	Sibilla Delfica Alessandro Vittoria Cappella del Rosario Basilica dei Santi Giovanni e Paolo, Venezia
	DATA\EPOCA	1963
	FOTOGRAFO	Rossi
	IPOSTESI SUL PROCEDIMENTO	Negativo su lastra di vetro
	DIMENSIONI Immagine Busta	17,7X23,8 cm 18X24 cm
	ISCRIZIONI/NOTE - (Rest. Da C. Lorenzetti)	

*Descrizione*

Il negativo su lastra di vetro immortalava un bassorilievo settecentesco presente alla sinistra dell'altare della cappella del Rosario della Basilica dei Santi Giovanni e Paolo a Venezia.

Al centro della scena vediamo la Sibilla Delfica all'interno di un capitello, essa si presenta in posizione eretta con il braccio destro piegato e appoggiato sul ventre, mentre ne braccio sinistro tiene una pergamena di carta srotolata. Ai lati della figura vediamo delle colonne in bassorilievo e si individua la presenza di un lampadario sulla sinistra e di un candelabro sulla

destra. La foto viene scattata dal basso, in quanto il bassorilievo della Sibilla Delfica si trova in posizione sopraelevata rispetto al pavimento della navata.

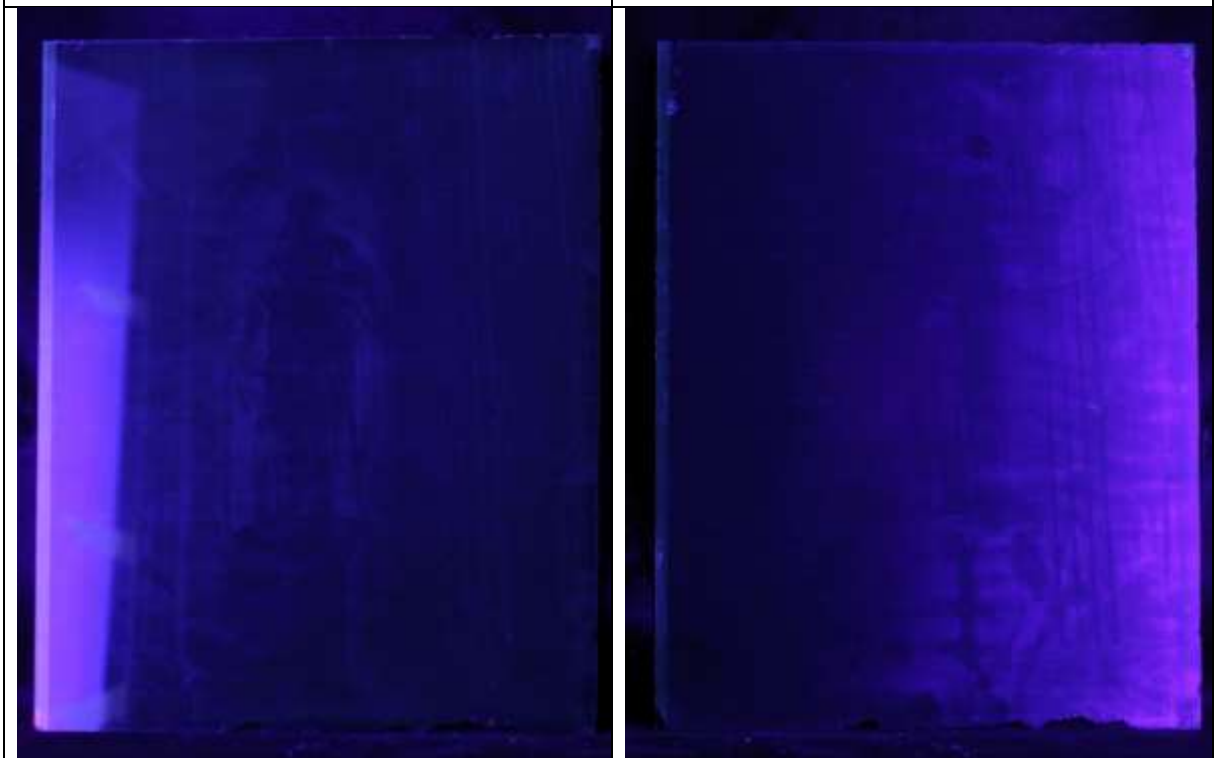
DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA	
FRONTE (LUCE TRASMESSA)	RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)
	
FRONTE (LUCE RADENTE)	RETRO (LUCE RADENTE)





FRONTE (LUVE UV)

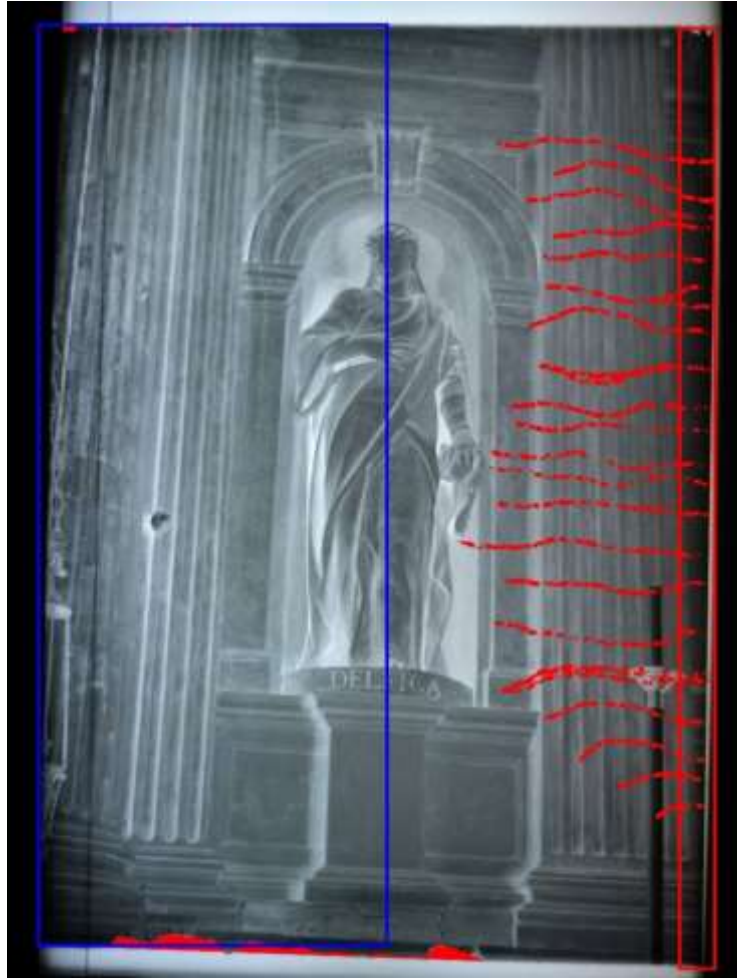
RETRO (LUCE UV)



INVERSIONE IN POSITIVO



## MAPPATURA DEL DEGRADO



### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Il campione L12 presenta buone condizioni di conservazione del supporto, costituito dalla lastra in vetro che si è mantenuta integra e trasparente, a parte qualche lieve smussatura negli angoli. La superficie del lato fronte, come è possibile vedere nella foto in luce radente, presenta una patina di polvere.

Il lato retro del negativo, presenta delle lacune dell'emulsione fotografica nei bordi dei lati corti della lastra. Tuttavia l'emulsione risulta generalmente ben adesa al supporto e non presenta crepe.

Sulla superficie dell'emulsione si riscontrano delle macchie lineari che si ripetono lungo tutto il lato lungo destro, che sembrano residui salini lasciati dall'acqua.

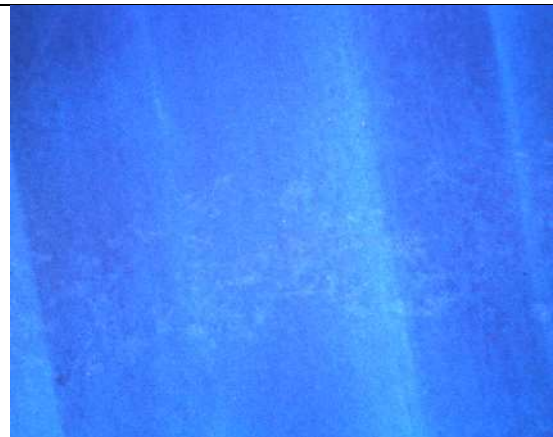


Figura 46 Foto di un particolare della lastra L12

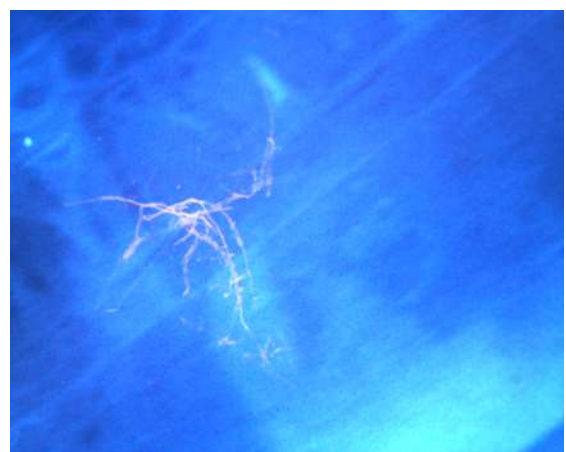
MICROSCOPIO OTTICO A CONTATTO

50X

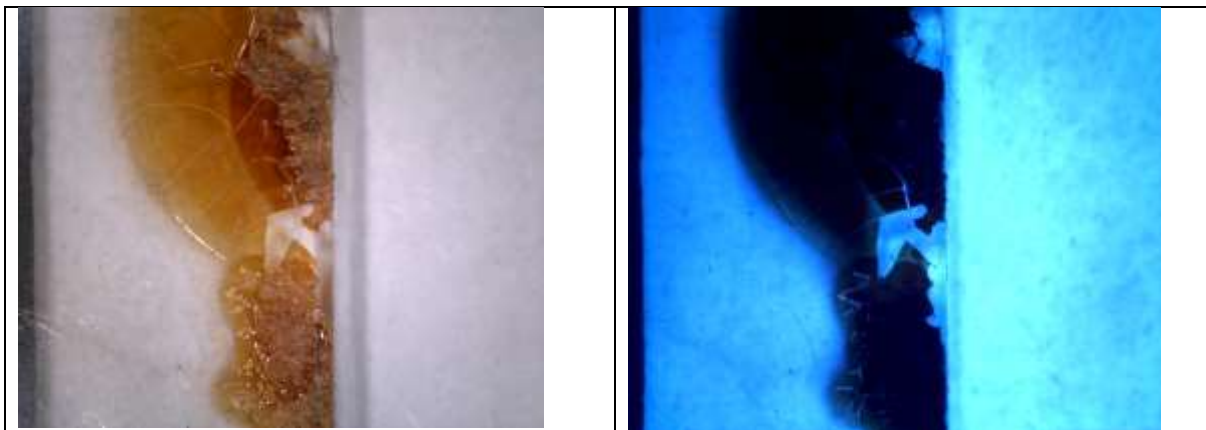
50X (LUCE UV)



Inoltre, sempre nel lato emulsione sono presenti residui di carta adesi alla superficie, probabilmente derivanti dalla busta in carta che funge da contenitore.



Nell'angolo in basso a destra del campione L12 è presente una macchia color marrone, probabilmente dovuta al contatto con metalli ossidati. Grazie alle osservazioni con il microscopio ottico a contatto, si è potuto notare che questa colorazione riguarda solo lo strato dell'emulsione e non il supporto.



Infine, sempre sull'emulsione fotografica, è presente uno specchio d'argento diffuso a macchie, che comprende più della metà del perimetro della lastra di vetro.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

Per il campione L12 sono stati fatti due analisi ATR, le quali sono risultate simili a quelle già ottenute per il campione L11. Infatti lo spettro ottenuto nel lato fronte, è riconducibile alla presenza di quarzo e fillosilicati, confermando la presenza di solo vetro.

Nel lato emulsionato si è riscontrata la presenza di gelatina, legata all'emulsione fotografica. (Per la visione dello spettro si rimanda all'*Appendice*).

5.1.5. Scheda del campione L13

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA	
	n° di inventario	13499
	OPERA FOTOGRAFATA	
	Titolo\Soggetto	La Madonna Assunta fra due Angeli. Part.
	Artista	Frescante del XIII sec.
	Luogo	Basilica di S. Marco. Battistero, Venezia
	DATA\EPOCA	1964
	FOTOGRAFO	Rossi
	IPOSTESI SUL PROCEDIMENTO	Negativo su lastra di vetro
DIMENSIONI		
Immagine	17,7X23,8 cm	
Busta	18X24 cm	
ISCRIZIONI	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Numero scritto con pennarello indelebile 13499</li> </ul>	

*Descrizione*

Il negativo su lastra di vetro L13 immortalava un particolare della rappresentazione della Madonna assunta tra due Angeli presente all'interno del Battistero della Basilica di San Marco in Venezia. Probabilmente si tratta di un frammento della cornice che incorniciava la scena raffigurante la Madonna. La decorazione fotografata è costituita da due linee orizzontali e distanziate al cui interno si trovano dei motivi circolari.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE (LUCE TRASMESSA)



RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)



FRONTE (LUCE RADENTE)

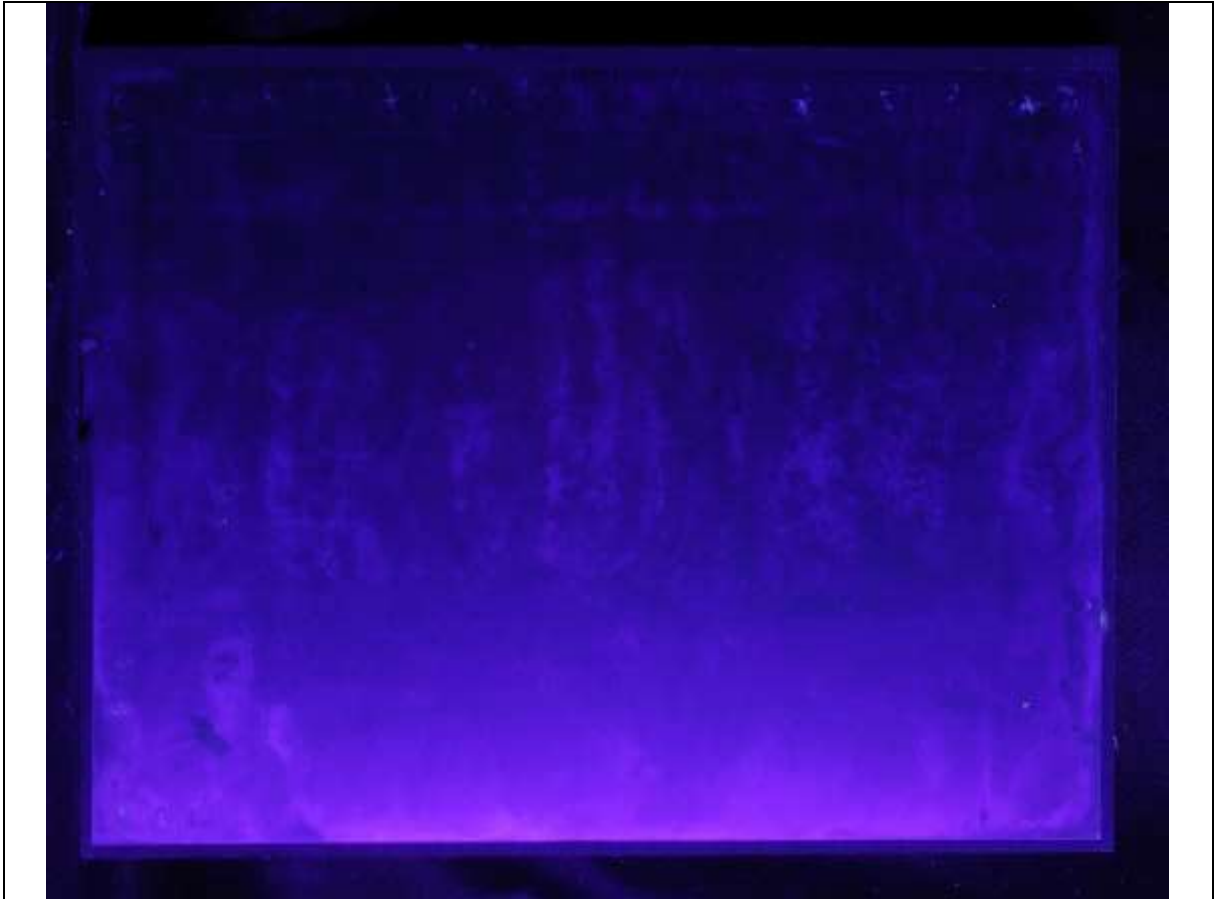


RETRO (LUCE RADENTE)



RETRO (LUCE UV)

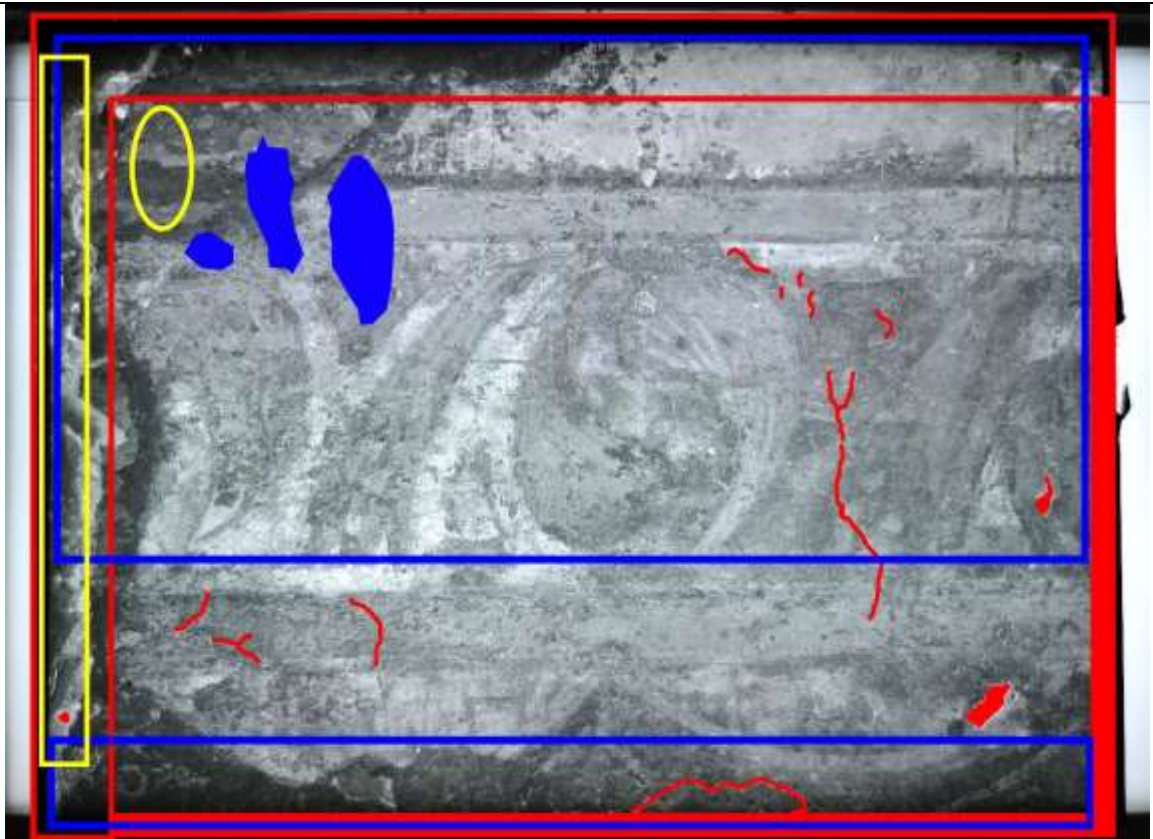




INVERSIONE IN POSITIVO



## MAPPATURA DEL DEGRADO



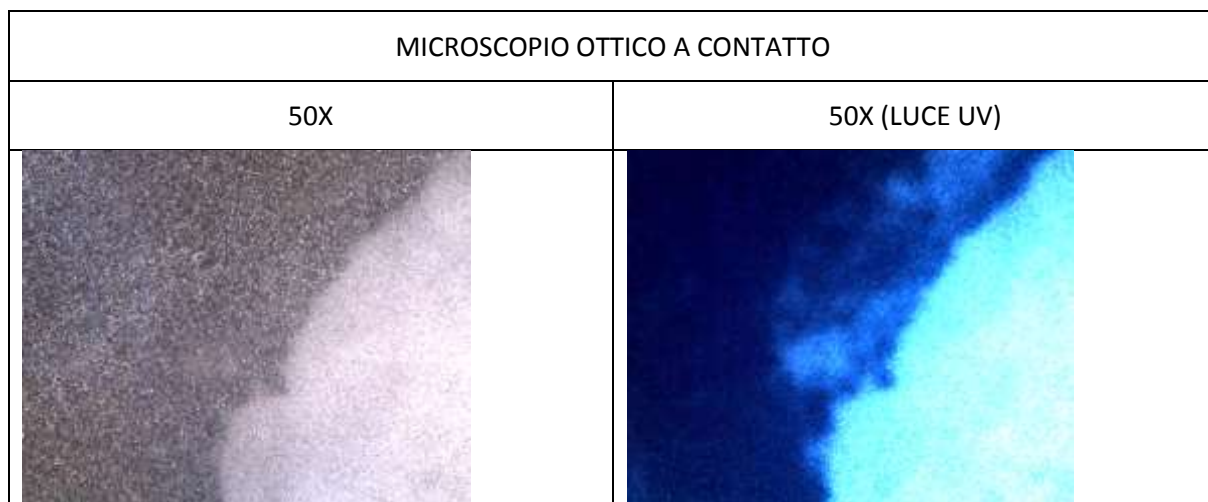
### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

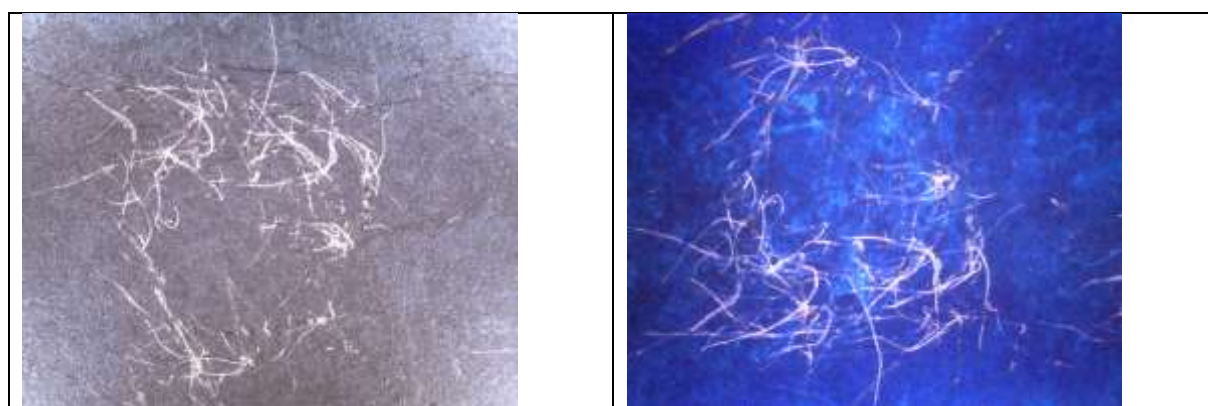
Il supporto in vetro del campione L13 si presenta in buone condizioni di conservazione, infatti è completamente integro, senza scheggiature agli angoli o graffi sulla superficie; si riscontra solamente la presenza di uno strato superficiale di polvere accumulato nel corso del tempo.

Per quanto concerne il lato retro, esso è incorniciato da una sottile fascia di nastro adesivo nero di carta (circa 3 mm), probabilmente applicato al fine di evitare un sollevamento dell'emulsione fotografica nei bordi.

L'emulsione fotografica presenta numerosi graffi, crepe e lacune diffuse in tutta la superficie, infatti, come osservato con il microscopio ottico a contatto, l'emulsione in alcuni punti si assottiglia notevolmente rendendo visibile il supporto in vetro.



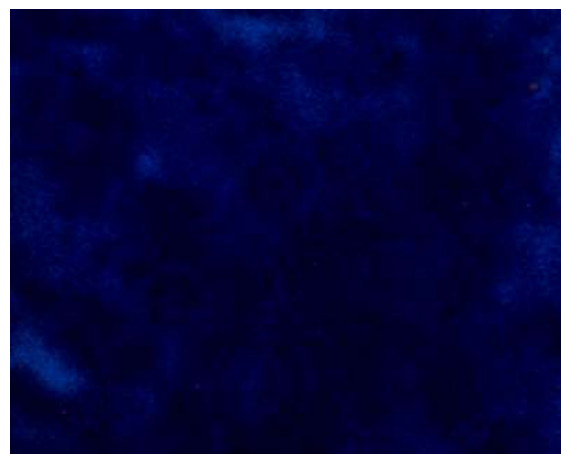
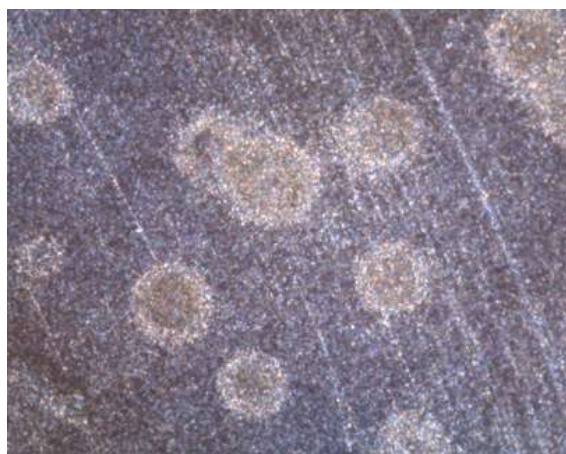
Sempre sul lato retro, in particolare lungo i bordi, sono presenti dei frammenti di carta adesi all'emulsione, probabilmente derivanti dal contatto per lunghi periodi con la busta contenitiva in carta.



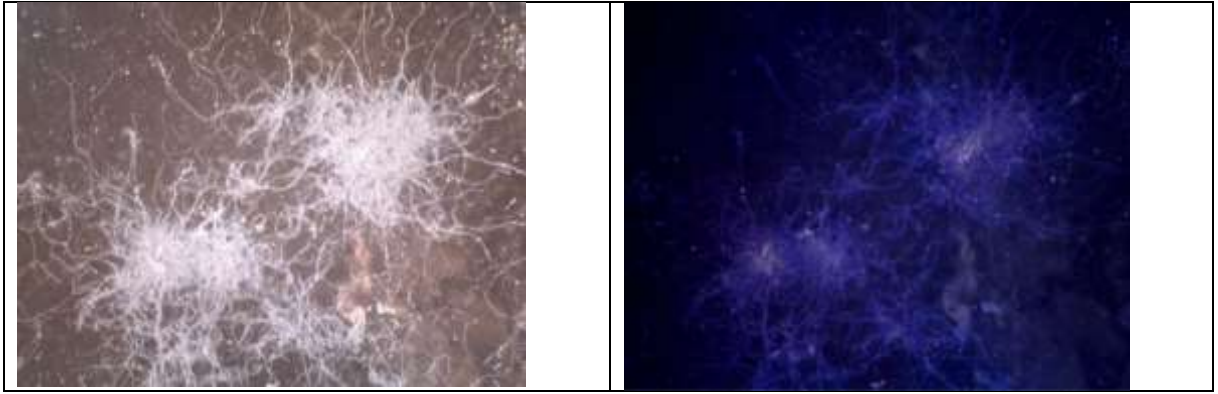
Si osserva inoltre che in due zone circoscritte e adiacenti dell'emulsione, sono presenti gruppi di macchie circolari che hanno una tonalità di grigio differente rispetto al resto dell'emulsione fotografica (Fig.47), ma che non danno fluorescenza; si esclude quindi che siano muffe o funghi.



*Figura 47 Particolare del campione L13*



Si riscontra inoltre la presenza di attività biologica, sempre focalizzata nei bordi e in piccole aree circoscritte dell'emulsione fotografica, come è possibile vedere dalle immagini del microscopio ottico a contatto.



Infine nella quasi totalità del negativo, è presente lo specchio d'argento.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare la sola presenza di vetro sul lato fronte e la presenza di gelatina sul lato dell'emulsione fotografica. Per la visione degli spettri si rimanda all'*Appendice*.

5.1.6. Scheda del campione L14

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA n° di inventario	Fondo V. Cini 20041
	OPERA FOTOGRAFATA Titolo\Soggetto	Cassone nuziale ornato da tarsie
	Artista	Artista dell'Italia settentrionale del XV sec.
	Luogo	Fondazione Cini Venezia
	DATA\EPOCA	
	FOTOGRAFO	
	IPOSTESI SUL PROCEDIMENTO	Negativo su lastra di vetro
DIMENSIONI Immagine Busta	12,7X17,8 cm 13X18 cm	
ISCRIZIONI		

*Descrizione*

Il campione L14 è un negativo su lastra di vetro in cui viene immortalato un cassone nuziale in legno ornato da tarsie. Il cassone di forma rettangolare viene fotografato frontalmente; esso si trova all'interno di una stanza, si può infatti vedere la parete sullo sfondo che presenta una fantasia a scacchi neri e bianchi. Nel negativo è possibile scorgere anche le decorazioni del cassone: ogni rettangolo della faccia principale è infatti intagliato e in particolare, nei due rettangoli più grandi, è possibile distinguere il paesaggio cittadino intagliato nel legno. Si tratta probabilmente della rappresentazione di palazzi e mura di un centro cittadino.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE (LUCE TRASMESSA)



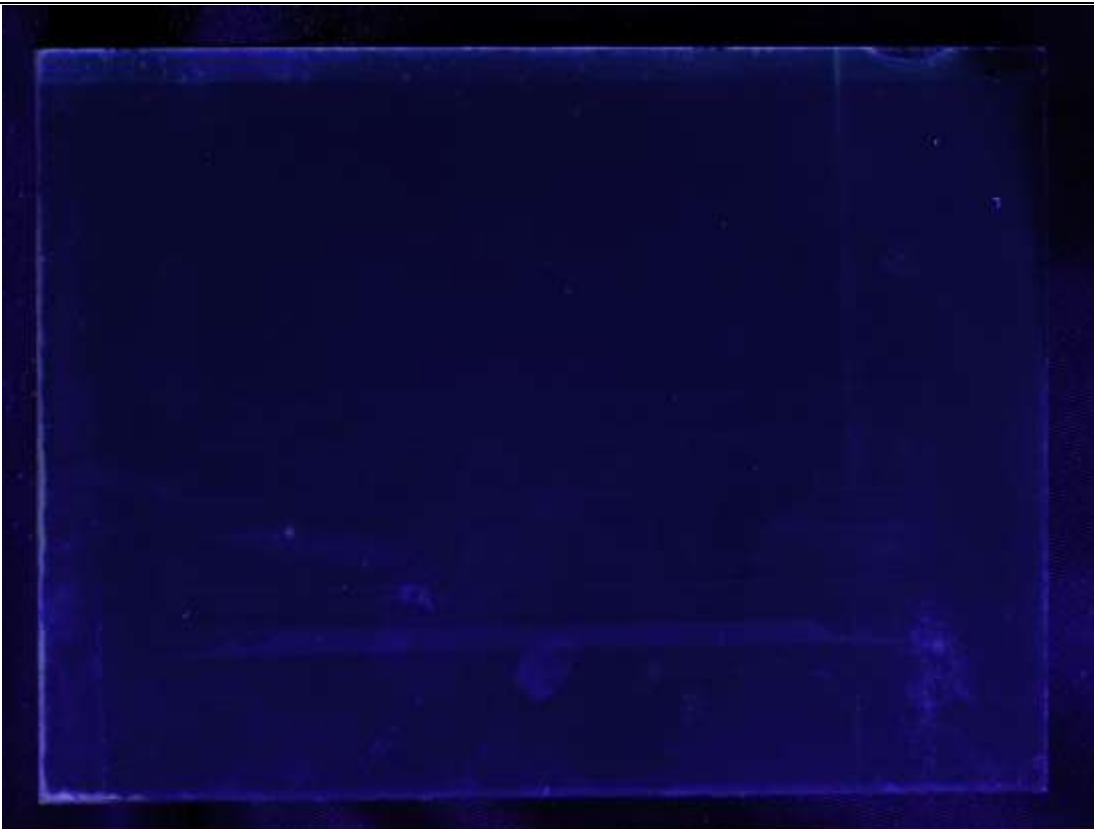
RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)



FRONTE (LUCE RADENTE)

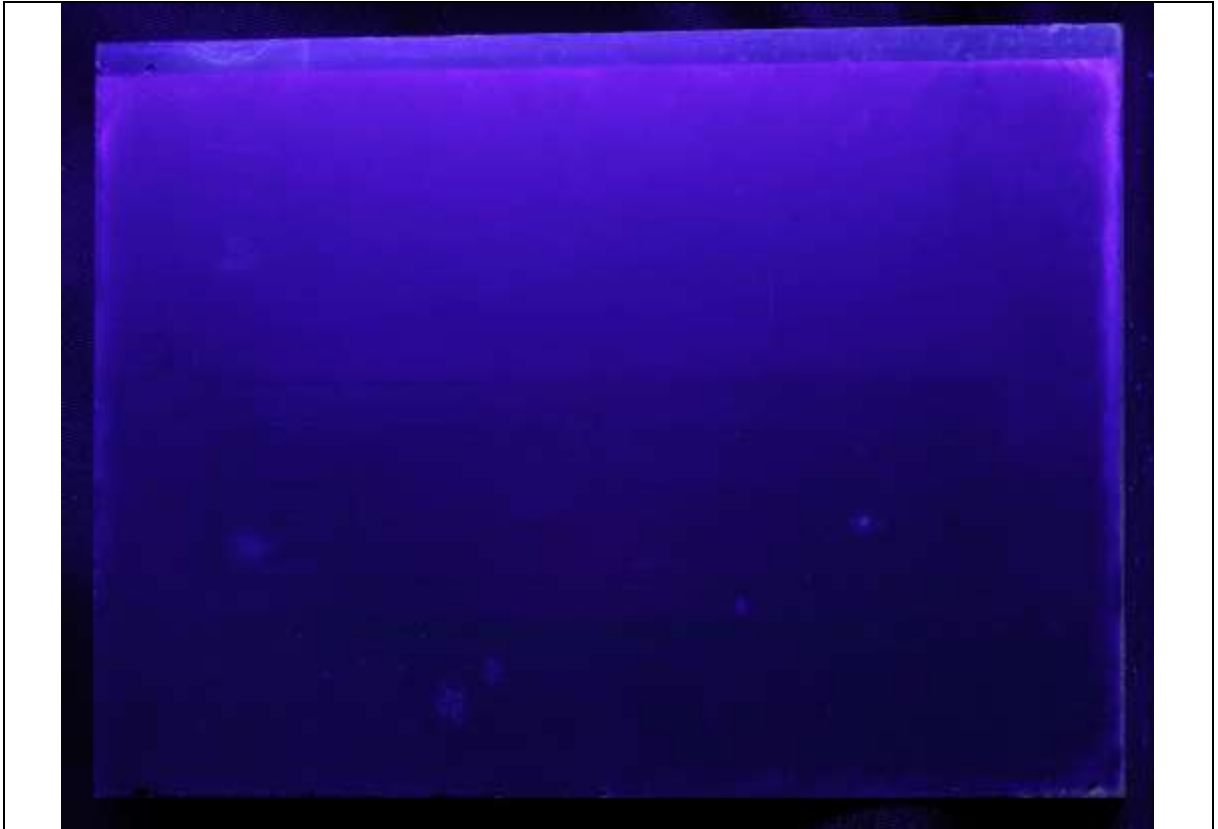


FRONTE (LUCE UV)



RETRO (LUCE UV)

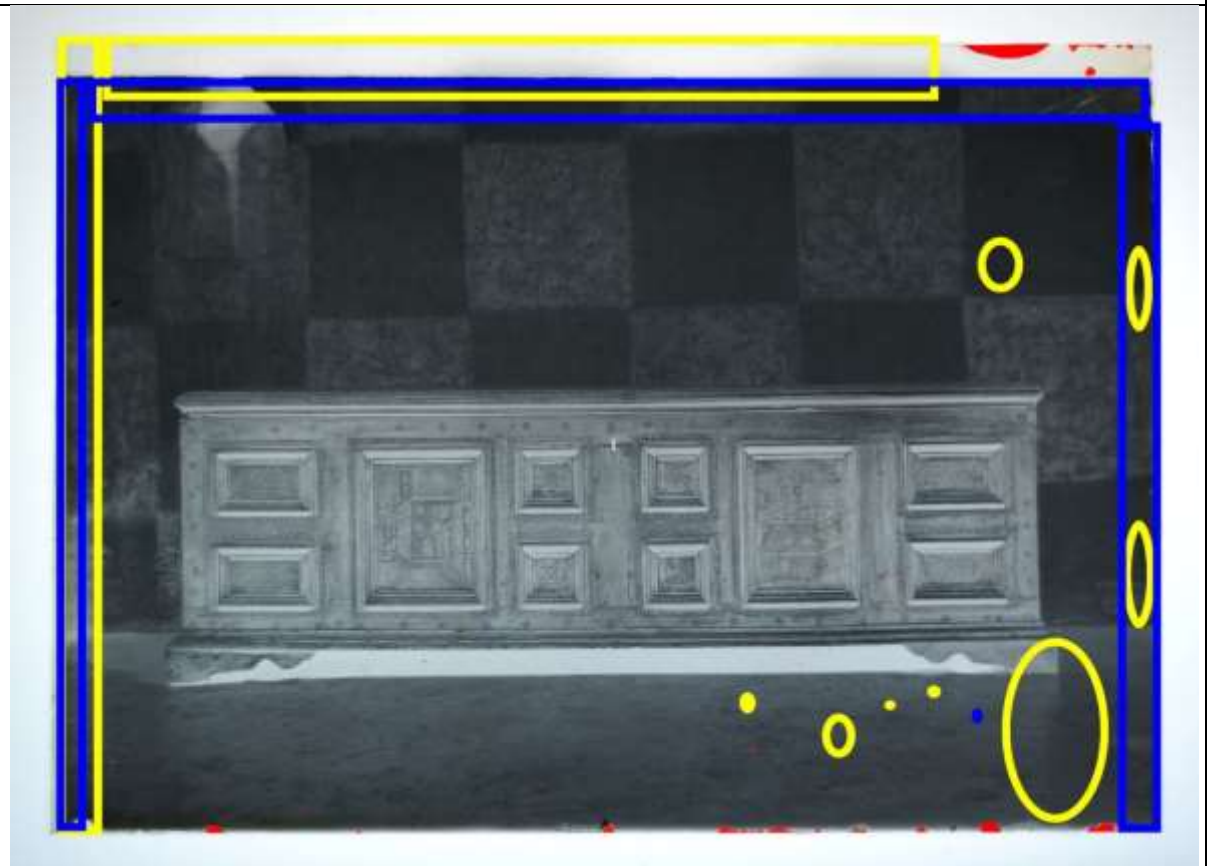




INVERSIONE IN POSITIVO




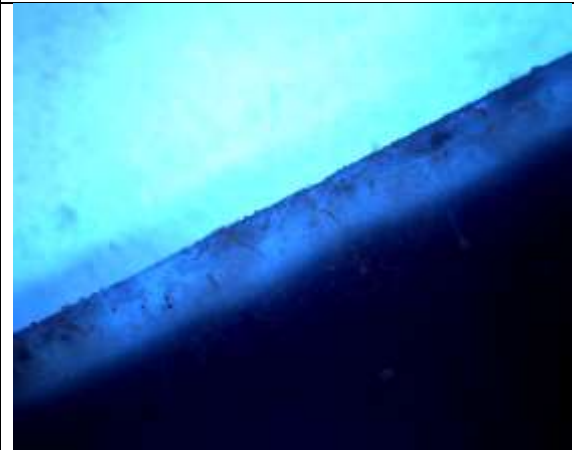
## MAPPATURA DEL DEGRADO



### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Il campione L14 presenta un supporto in vetro in buone condizioni di conservazione; esso è completamente integro e si individua solo qualche lieve abrasione negli angoli. In corrispondenza di queste abrasioni si nota una colorazione marrone-rossiccia dovuta probabilmente al contatto della lastra di vetro con gli scaffali in ferro dove sono conservate.

MICROSCOPIO OTTICO A CONTATTO	
50X	50X (LUCE UV)
	

Come è possibile vedere nella foto scattata con luce radente del lato fronte, la superficie presenta uno strato di polvere incoerente e grazie alle foto in UV si riscontra anche attività biologica in alcune zone circoscritte (Fig.48).



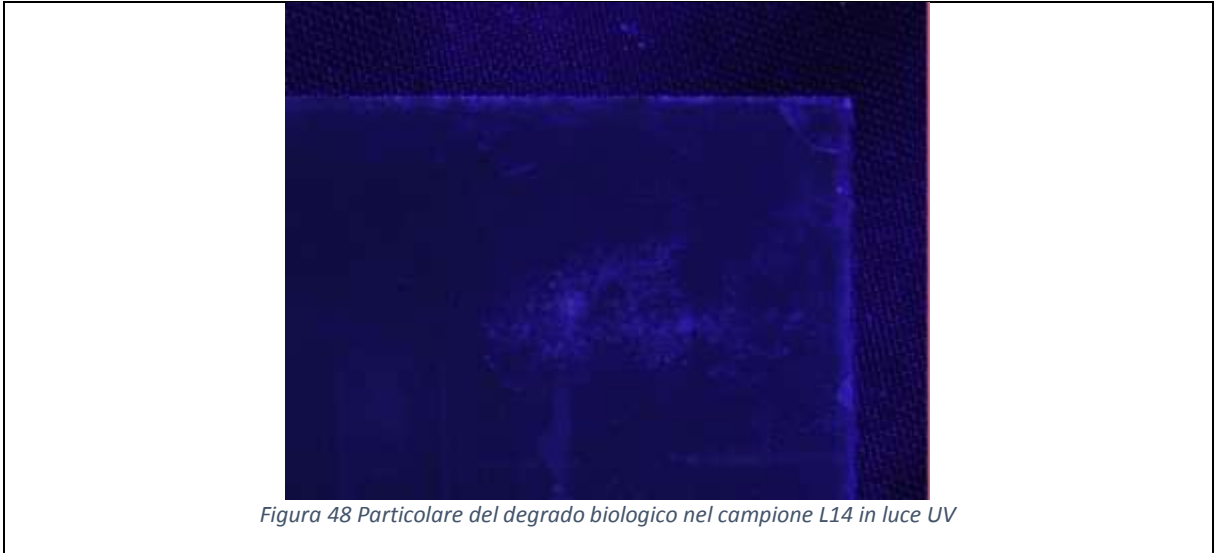
L'emulsione fotografica sul lato retro del campione si presenta ben adesa al supporto in vetro e non sono presenti crepe lungo la superficie. Si riscontra un unico sollevamento lungo il lato lungo superiore, della grandezza di un centimetro circa.

Troviamo invece delle lacune nell'emulsione lungo i bordi, in particolare nei lati lunghi.

Sempre lungo i bordi, ad esclusione del lato lungo inferiore, è presente lo specchio d'argento.

Infine si riscontra la presenza di muffe diffuse sia lungo i bordi che in zone circoscritte più interne.





#### *Analisi spettroscopica ATR*

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare la sola presenza di vetro sul lato fronte e la presenza di gelatina sul lato dell'emulsione fotografica. Per la visione degli spettri si rimanda all'*Appendice*.

5.1.7. Scheda del campione L15

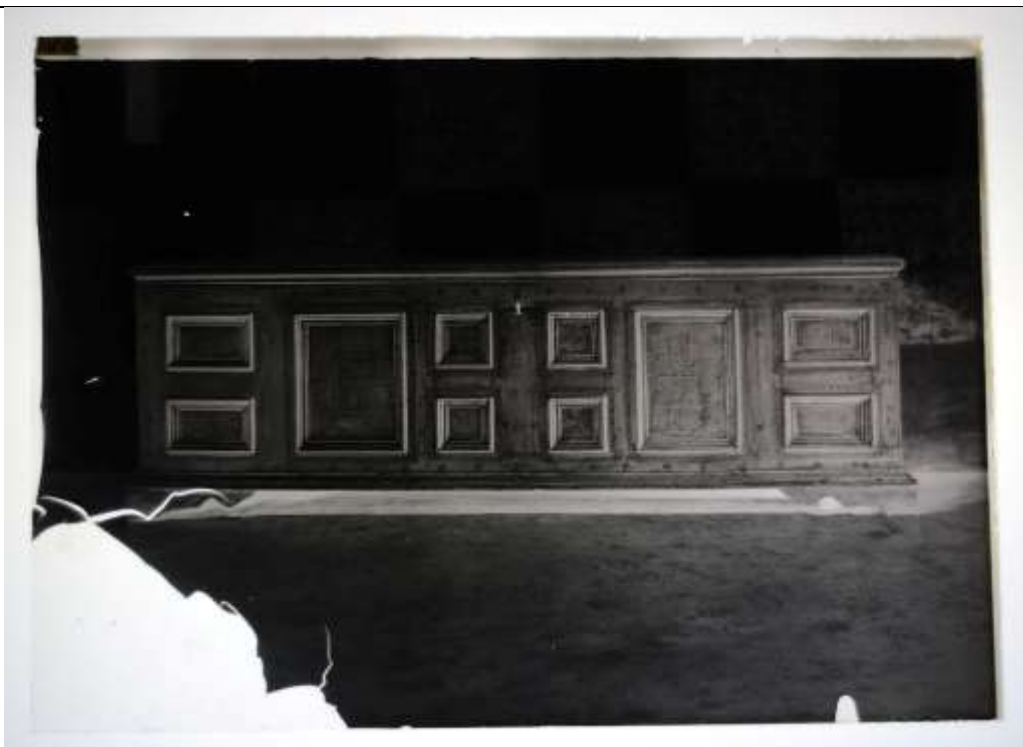
SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA n° di inventario	Fondo V. Cini 20041 bis
	OPERA FOTOGRAFATA Titolo\Soggetto	Cassone nuziale ornato da tarsie
	Artista	Artista dell'Italia setentrionale del XV sec.
	Luogo	Fondazione Cini Venezia
	DATA\EPOCA	
	FOTOGRAFO	
	IOTESI SUL PROCEDIMENTO	Negativo su lastra di vetro
DIMENSIONI Immagine	12,7X17,8 cm	
Busta	13X18 cm	
ISCRIZIONI		

*Descrizione*

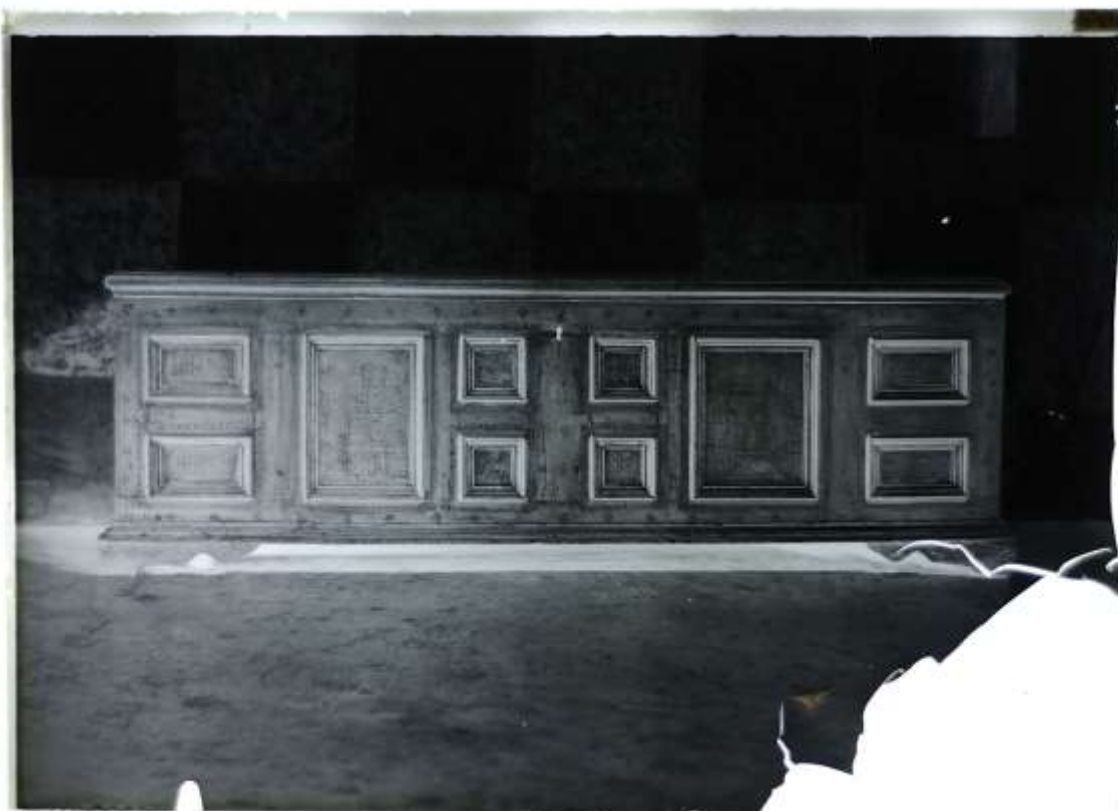
Il campione L15 riprende lo stesso cassone nuziale presente nella lastra L14; si tratta infatti di una sorta di copia del negativo precedentemente descritto (paragrafo 5.1.6) dal quale differisce solo per un'inquadratura leggermente più bassa in cui si nota meno la parete a scacchi. Questo negativo, come si vedrà in seguito nell'immagine invertita in positivo, risulta più esposto alla luce e quindi più chiaro rispetto alla lastra L13.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE (LUCE TRASMESSA)



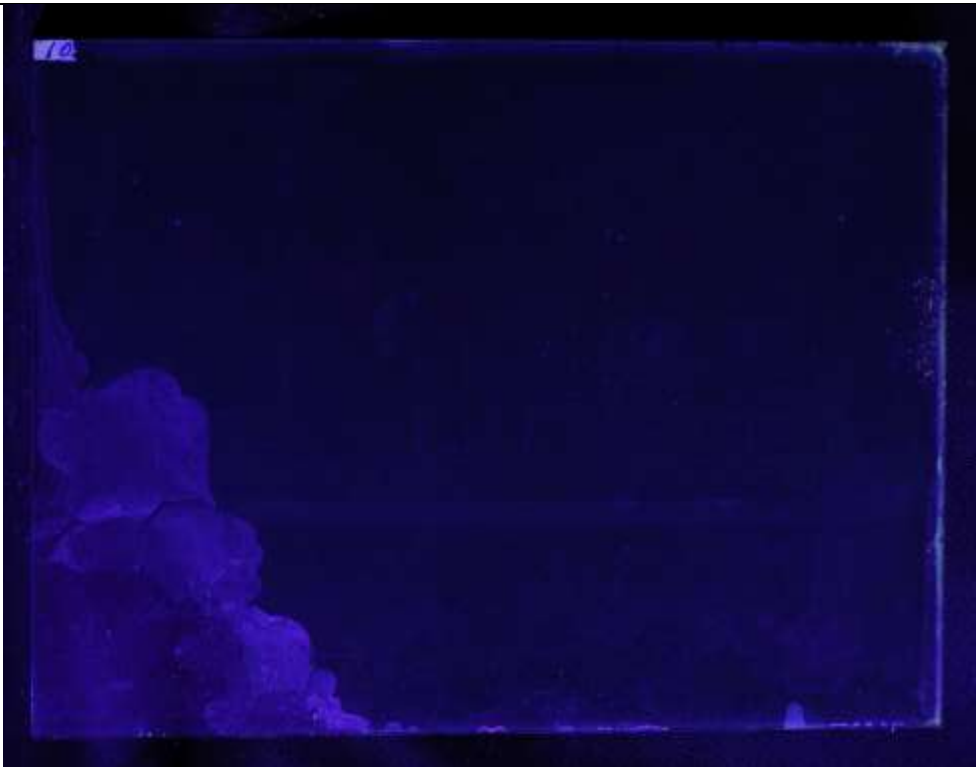
RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)



RETRO (LUCE RADENTE)



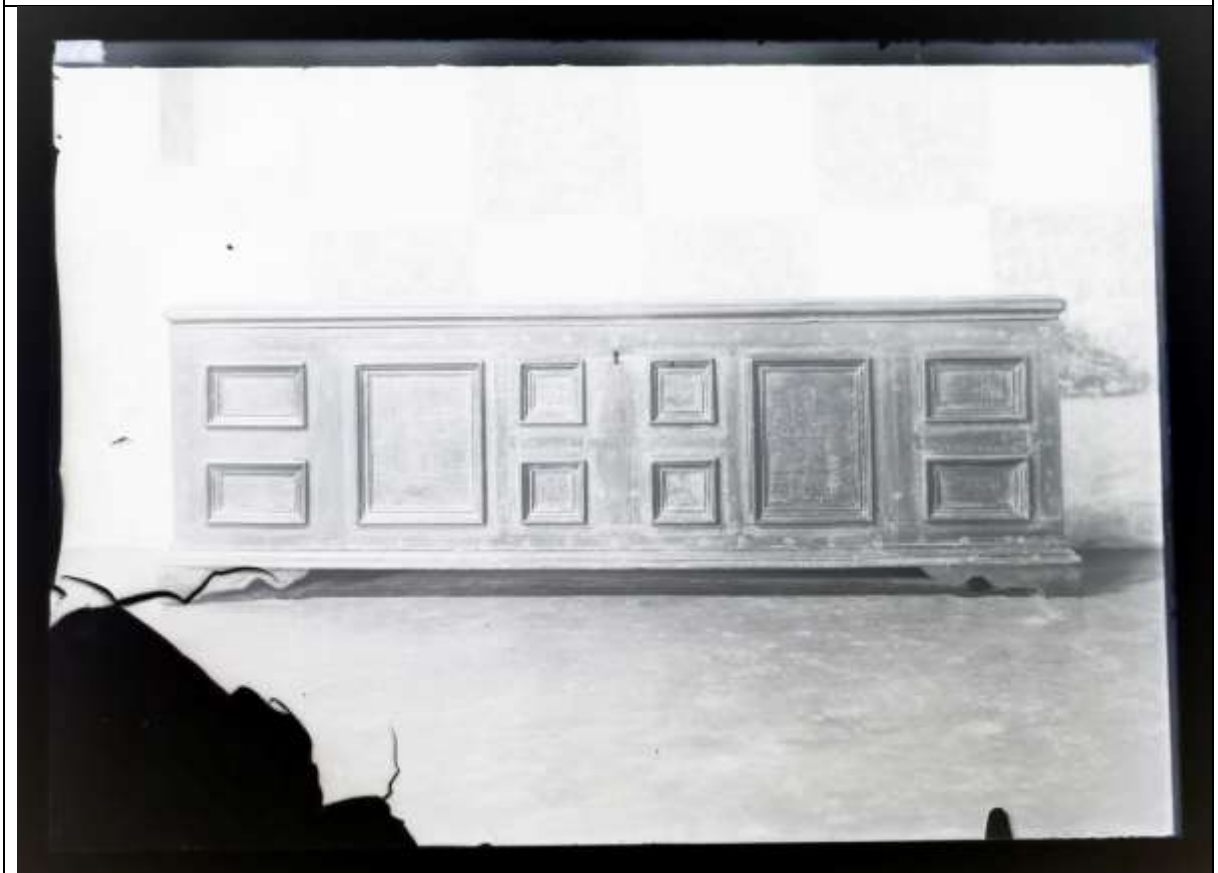
FRONTE (LUCE UV)



RETRO (LUCE UV)

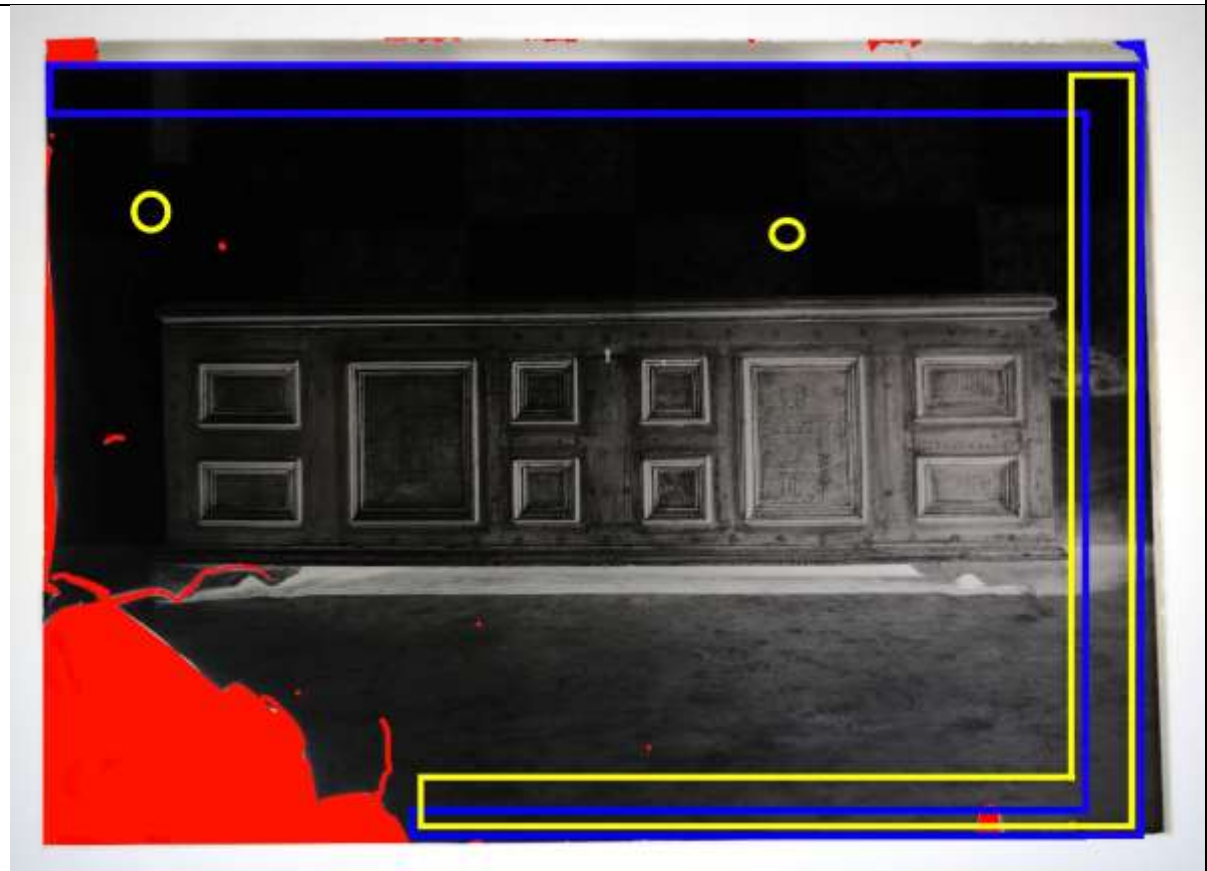


INVERSIONE IN POSITIVO







## MAPPATURA DEL DEGRADO



### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Il supporto in vetro del campione L15 si presenta in buone condizioni di conservazione, esso infatti è completamente integro, solo l'angolo in alto a destra presenta una scalfittura e una colorazione marroncina probabilmente dovuta al contatto con gli scaffali in metallo ossidati dal tempo e dell'umidità.

MICROSCOPIO OTTICO A CONTATTO	
50X	50X (LUCE UV)
	

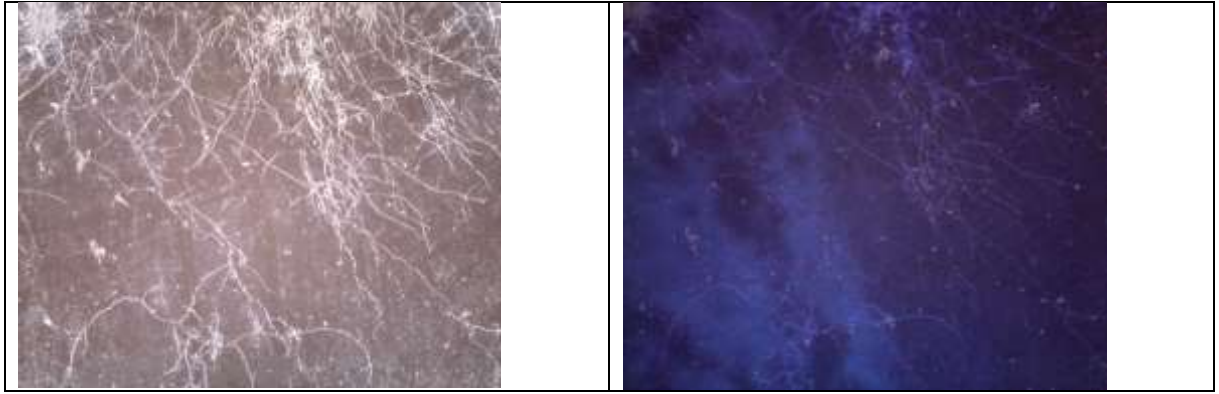
Infine la superficie del lato fronte, come quella del lato retro, presenta una patina di polvere e sporcizia accumulata nel corso del tempo.

Nel lato retro, l'emulsione fotografica presenta evidenti problemi di adesione al supporto, come è possibile vedere dalla foto in luce radente. Si nota infatti che a partire dall'angolo in basso a sinistra, la pellicola è sollevata e parte di essa si è staccata ed è andata persa.

Altre piccole lacune dell'emulsione si riscontrano lungo il lato lungo superiore e nel centro.

Sempre sul lato retro è presente degrado biologico, in quanto riscontriamo la presenza di muffe e ife lungo i bordi e in alcune zone circoscritte all'interno della lastra





Lo specchio d'argento è presente solo lungo i bordi dell'emulsione fotografica.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare la sola presenza di vetro sul lato fronte e la presenza di gelatina sul lato dell'emulsione fotografica. Per la visione degli spettri si rimanda all'*Appendice*.

5.1.8. Scheda del campione N16

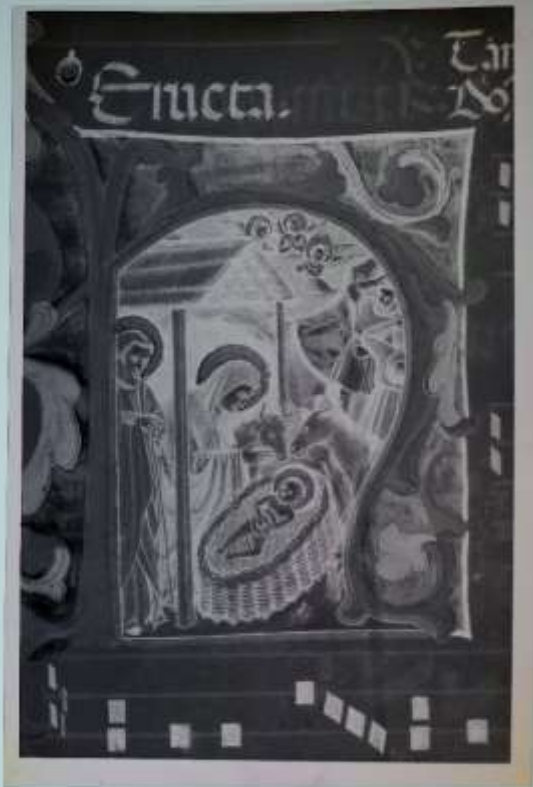
SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA	
	n° di inventario	6822
	OPERA FOTOGRAFATA	
	Titolo\Soggetto	Antifonario della collegiata di Santa Giustina di Monselice del XIV sec.
	Artista	-
	Luogo	Biblioteca Capitolare, Padova
	DATA\EPOCA	
	FOTOGRAFO	
	IOTESI SUL PROCEDIMENTO	negativo su pellicola
DIMENSIONI		
Immagine	6,1X9 cm	
Busta	6,4X10,5 cm	
ISCRIZIONI		

*Descrizione*

Il campione N16 raffigura la miniatura del libro dei canti della collegiata di Santa Giustina di Monselice. Si tratta quindi di una pittura ornamentale fatta sul libro in cui viene raffigurata la Sacra Famiglia nella capanna subito dopo la nascita di Gesù. Troviamo infatti Gesù in fasce al centro della scena e intorno Giuseppe e Maria e l'asinello e il bue. Sullo sfondo vediamo due figure umane e in cielo tre angeli con le mani congiunte. Questa scena è incorniciata all'interno di un rettangolo, al di sopra del quale possiamo notare delle parole scritte, mentre nella parte inferiore troviamo parte del pentagramma con le note musicali.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE (LUCE TRASMESSA)



RETRO (LUCE TRASMESSA)



FRONTE (LUCE UV)



RETRO (LUCE UV)



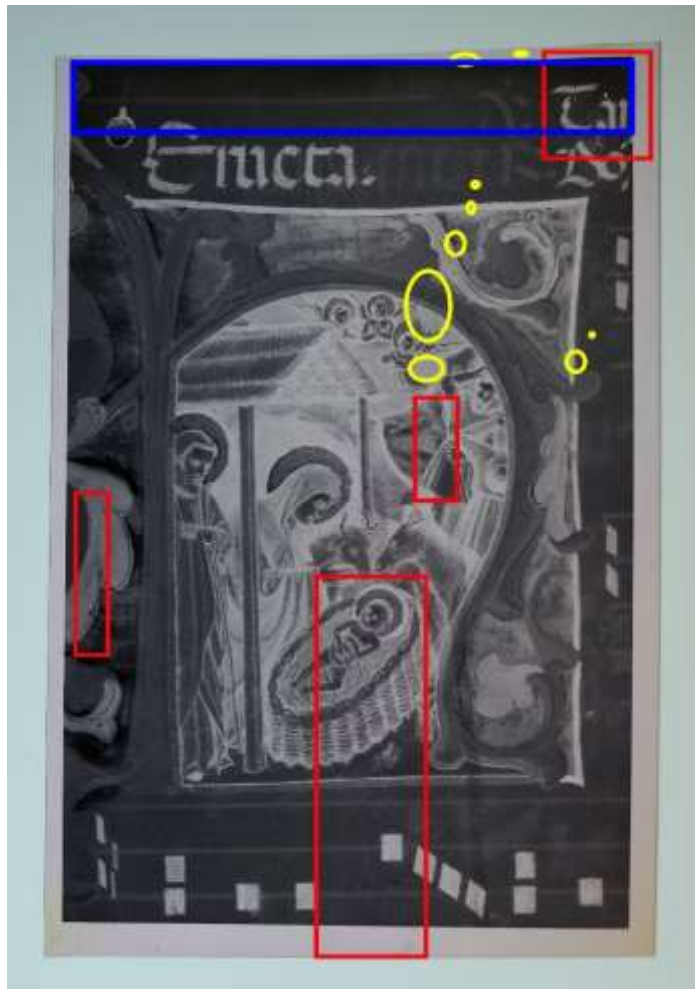
FRONTE (LUCE RADENTE)



INVERSIONE IN POSITIVO



## MAPPATURA DEL DEGRADO



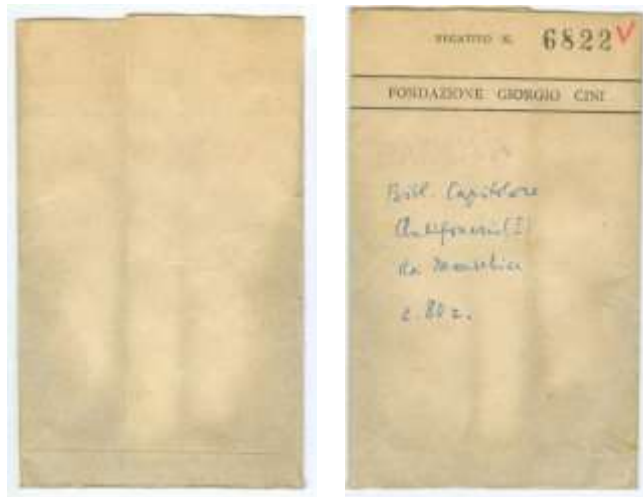
### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Il supporto plastico del campione N16 presenta una lieve colorazione rossa. Le condizioni di conservazione risultano buone, esso infatti è integro e piano, non presenta il fenomeno dell'imbarcamento e mantiene buone capacità elastiche, quindi non risulta fragile.

Tuttavia, come è possibile vedere dalla foto in luce radente, il lato fronte presenta numerosi depositi superficiali:

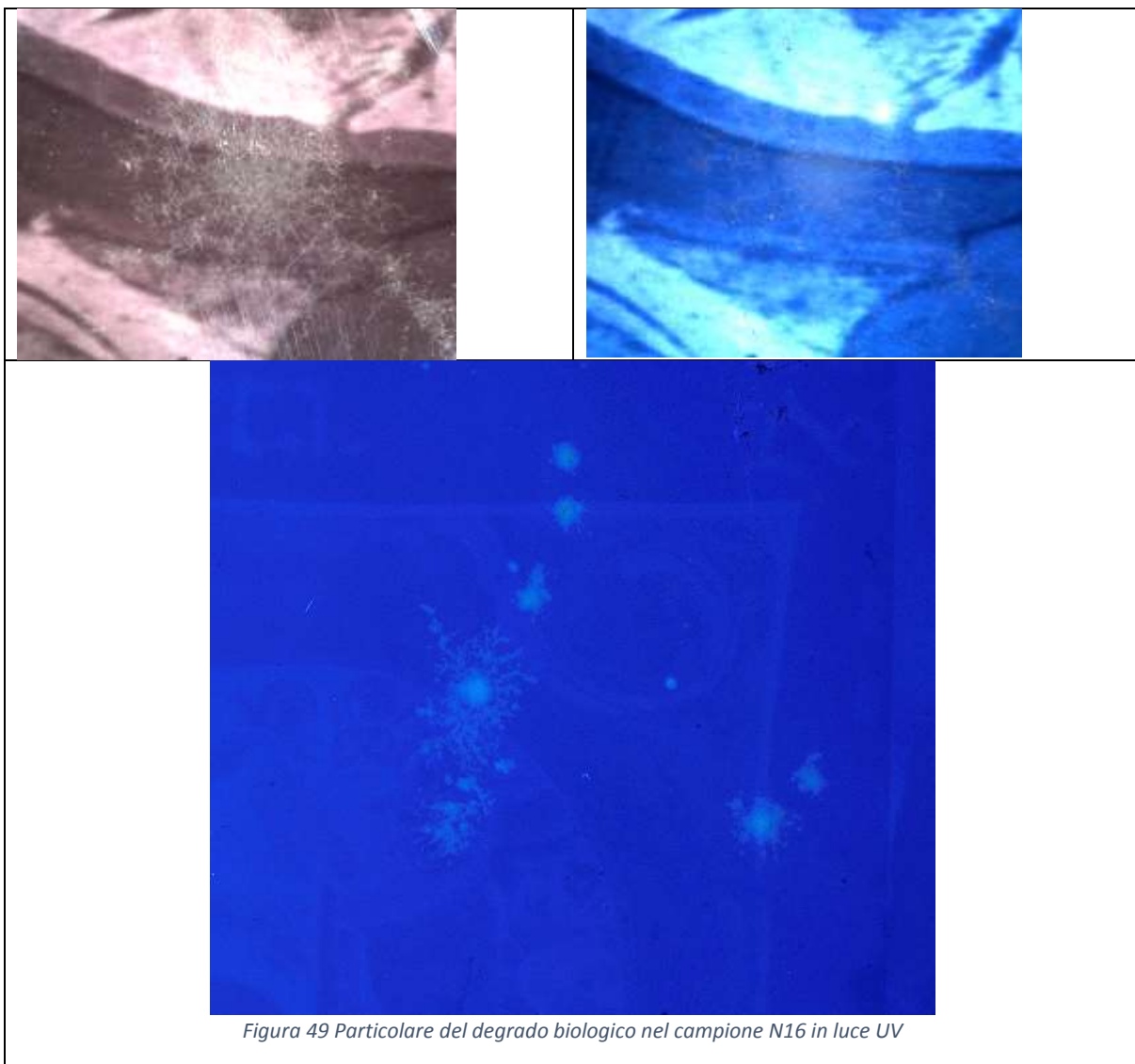
- strato di polvere
- frammenti di carta e colla probabilmente derivanti dalla busta che lo contiene



MICROSCOPIO OTTICO A CONTATTO	
50X	50X (LUCE UV)

Inoltre è anche presente attività biologica, in quanto si riscontra la presenza di muffe (Fig.49).





*Figura 49 Particolare del degrado biologico nel campione N16 in luce UV*

Sul lato retro presente un deposito superficiale di polvere, ma non è stata riscontrata attività biologica. Inoltre è presente lo specchio d'argento nel lato corto superiore.

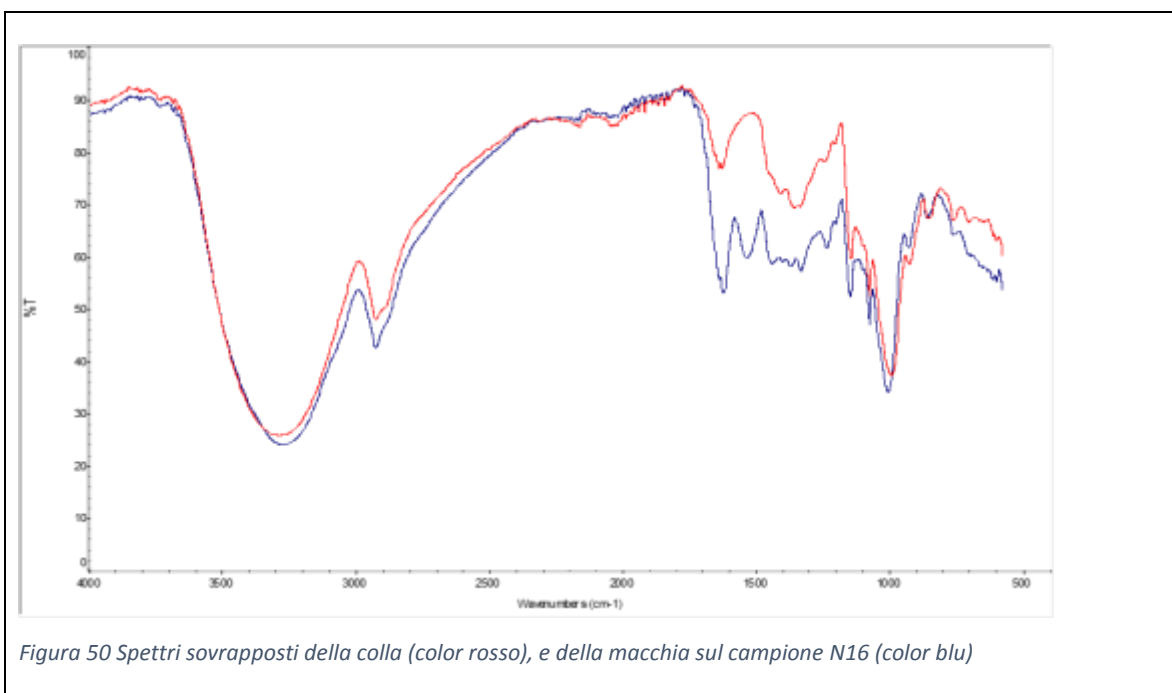
#### *Analisi spettroscopica ATR*

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare la sola presenza di gelatina sia sul lato fronte che sul lato retro dell'emulsione fotografica. Per la visione degli spettri si rimanda all'*Appendice*.

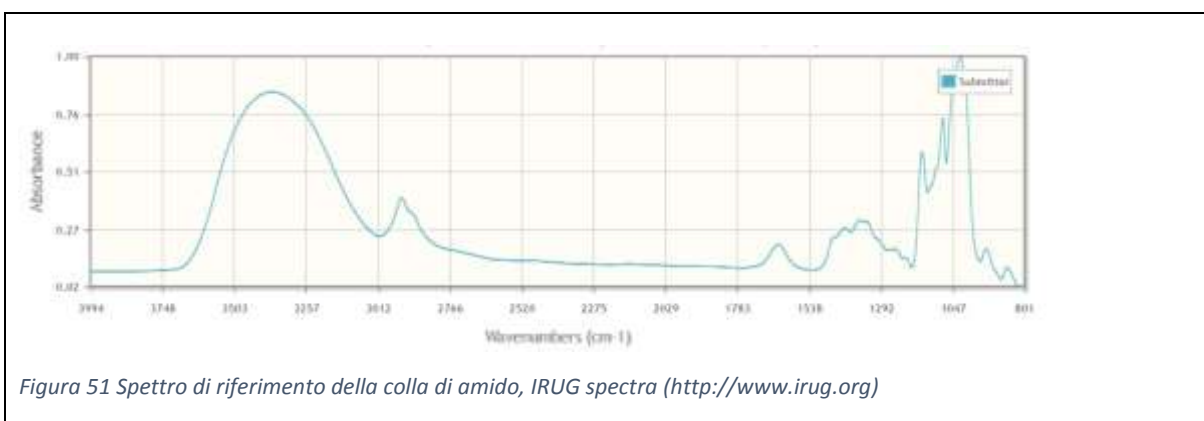
Per indagare meglio sulla presenza di colla presente sulla superficie è stata fatta un'analisi sia sul deposito superficiale presente sul lato fronte che su granelli di colla grattati dalla superficie della busta che contiene il negativo, così da poter capire innanzitutto se si tratta di residui di

colla e di quale tipologia, e se ci fosse una corrispondenza tra i due spettri. Così da capire se il deposito sul negativo provenga dalla busta che funge da contenitore.

Come è possibile vedere nei due spettri seguenti, che si è deciso di presentare insieme vista la loro somiglianza, si tratta della stessa tipologia di colla, e quindi molto probabilmente il deposito superficiale è dovuto alla migrazione di colla dalla busta contenitiva. Infatti i due spettri differiscono solo per un picco a  $1545\text{ cm}^{-1}$  presente solo nello spettro legato al negativo in plastica e riconducibile al rilevamento delle ammine della gelatina presente sul negativo oltre che alla colla.



Inoltre confrontando gli spettri con quello di riferimento ricavato dalla libreria IRUG (Infrared and Raman Users Group) (Fig.51), deduciamo che questi picchi siano riconducibili a una colla a base di amido.



5.1.9. Scheda del campione N17

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA	Gabinetto Disegni, Fondazione G.Cini Venezia
	n° di inventario	35400
	OPERA FOTOGRAFATA	
	Titolo\Soggetto	Studio architettonico
	Artista	Scuola Bolognese, sec. XIX
	Luogo	
	DATA\EPOCA	1963
	FOTOGRAFO	Giacomelli
IPOSTESI SUL PROCEDIMENTO	negativo su pellicola	
DIMENSIONI		
Immagine	6,1X9 cm	
Busta	6,4X10,5 cm	
ISCRIZIONI		

*Descrizione*

Il negativo N17 immortalava un disegno grafico appartenente alla Scuola Bolognese del XIX secolo. In particolare si tratta di uno studio architettonico di un edificio, viene infatti disegnata frontalmente metà della facciata. Nel negativo è infatti possibile distinguere la presenza di un capitello centrale con al suo interno una statua probabilmente maschile; a lato del capitello troviamo due colonne e il tutto è sormontato da una balaustra a colonne.

Il disegno è inquadrato da una cornice lineare che delimita lo spazio del disegno.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE (LUCE TRASMESSA)



RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)



FRONTE (LUCE RADENTE)



RETRO (LUCE RADENTE)



FRONTE (LUCE UV)



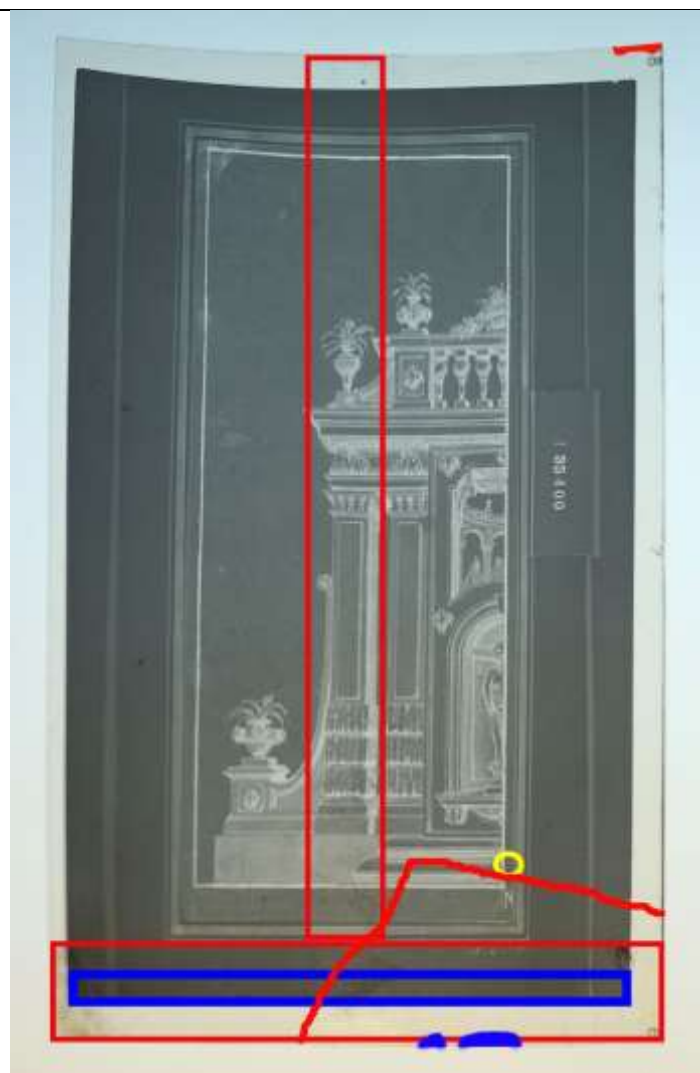
RETRO (LUCE UV)



INVERSIONE IN POSITIVO



## MAPPATURA DEL DEGRADO



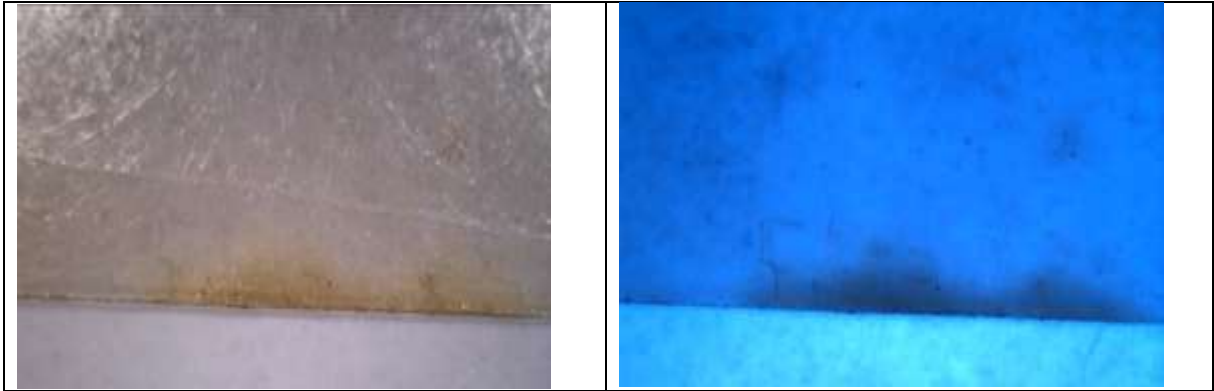
### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

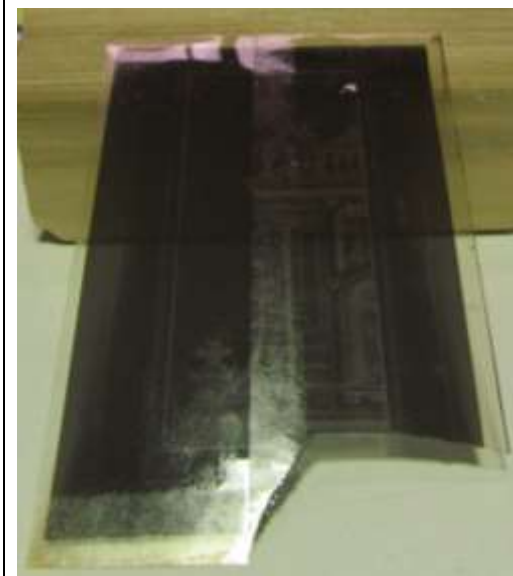
Il supporto in plastica del negativo N17 si presenta piano e con buone caratteristiche di elasticità. Non sono presenti lacune o crepe, tuttavia l'angolo in basso a destra si presenta completamente staccato dal resto del negativo. Le buone condizioni di conservazione del campione ci fanno presupporre che questo strappo non sia stato causato da fattori legati al degrado e alla fragilità del campione, ma a un fattore accidentale e di sbagliata manipolazione del negativo.

Il lato inferiore corto inoltre, presenta delle macchie color marrone, probabilmente dovute al contatto con gli schedari metallici in cui sono stati conservati.

MICROSCOPIO OTTICO A CONTATTO	
50X	50X (LUCE UV)



Sia sul lato fronte che sul lato retro della pellicola sono presenti residui di carta e probabilmente di colla. In particolare, questi residui si trovano sul bordo del lato corto in basso e in una fascia centrale dello spessore di 1 cm circa (Fig.52,53).



*Figura 52 Foto del campione N17*



*Figura 53 Frammento del campione N17*

Proprio a causa di questa distribuzione, si presuppone che questo tipo di degrado sia dovuto alla busta contenitiva in carta, in quanto i residui si trovano in corrispondenza delle chiusure della busta (fig.54).

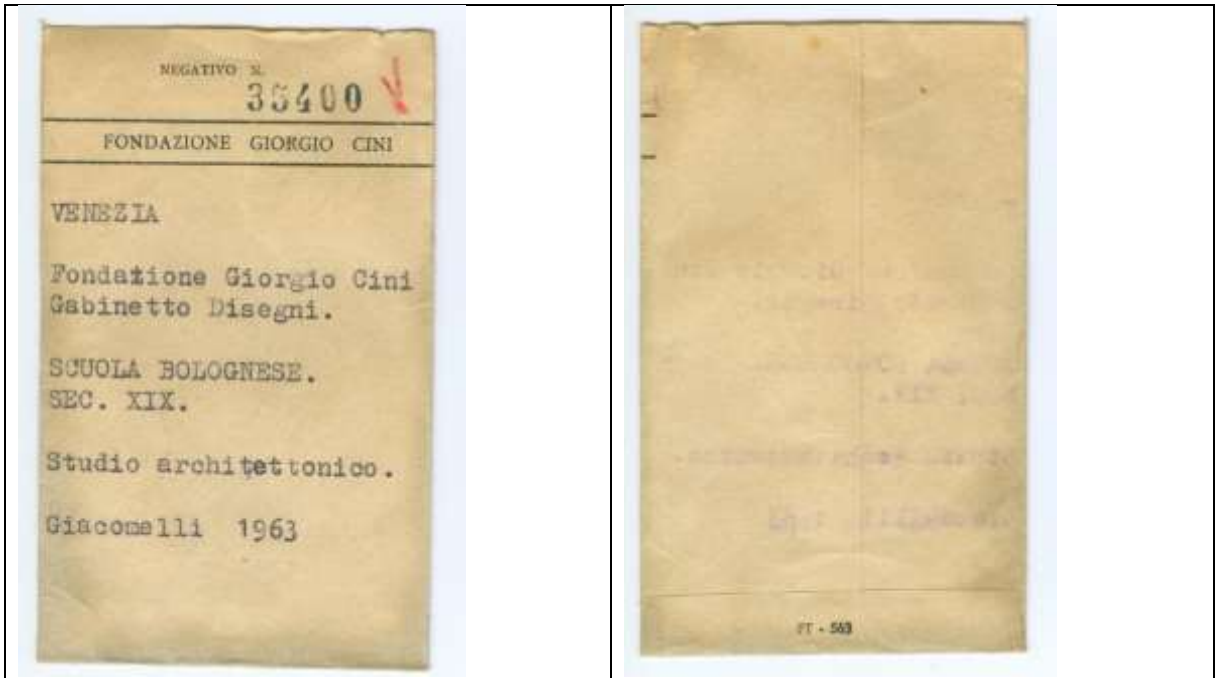
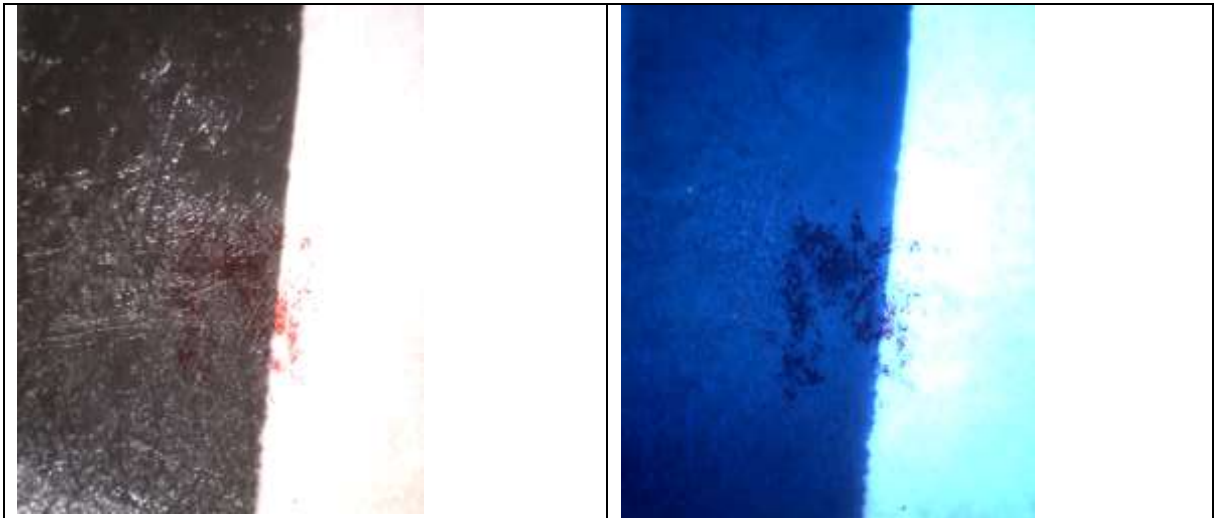


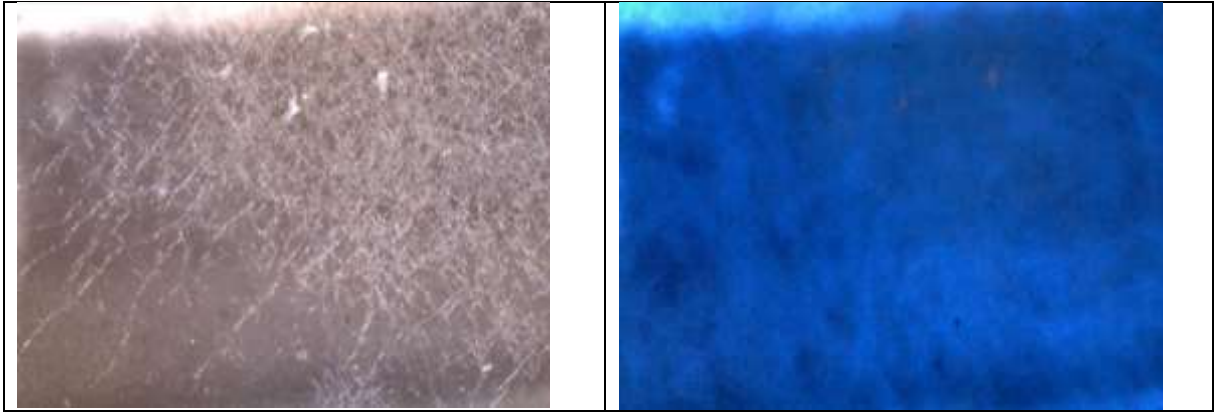
Figura 54 Fronte e Retro della busta di carta contenitiva del campione N17

Inoltre, sul lato fronte, è presente una macchia color rosso, probabilmente derivante anch'essa dal segno fatto con il colore rosso sulla busta di carta.



In questo negativo il degrado di tipo biochimico è molto limitato, in quanto si rileva una sola zona in cui sono presenti muffe.





Infine sul lato dell'emulsione fotografica, nel lato corto inferiore, è presente lo specchio d'argento.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare la sola presenza di gelatina sia sul lato fronte che sul lato retro dell'emulsione fotografica. Per la visione degli spettri si rimanda all'*Appendice*.

## 5.1.10. Scheda del campione N18

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA n° di inventario	7858
	OPERA FOTOGRAFATA Titolo\Soggetto	La Madonna col Bambino e i Santi. Bozzetto per il dipinto della Cappella
	Artista	Guarana Jacopo
	Luogo	Villa Contarini. Valnogaredo, com. di Cinto Euganeo (Padova)
	DATA\EPOCA	
	FOTOGRAFO	
	IPOTESI SUL PROCEDIMENTO	negativo su pellicola
	DIMENSIONI Immagine	6,1X6 cm
	Busta	6,4X10,5 cm
ISCRIZIONI 14 AGFA L ISOPAN (sulla pellicola)		

*Descrizione*

Il negativo N18 immortalava un quadro dipinto da Jacopo Guarana (1720-1808). Si tratta di un bozzetto preparatorio incorniciato, raffigurante la Madonna con il Bambino e i Santi, che probabilmente è stato poi dipinto nella chiesa parrocchiale di San Bartolomeo a Valnogaredo (PD). La foto è stata scattata probabilmente all'interno di Villa Contarini a Valnogaredo, infatti si vedono nello sfondo le pareti di una stanza. Villa Contarini era infatti la dimora dell'omonima famiglia Contarini e committente delle opere dipinte da Jacopo Guara.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

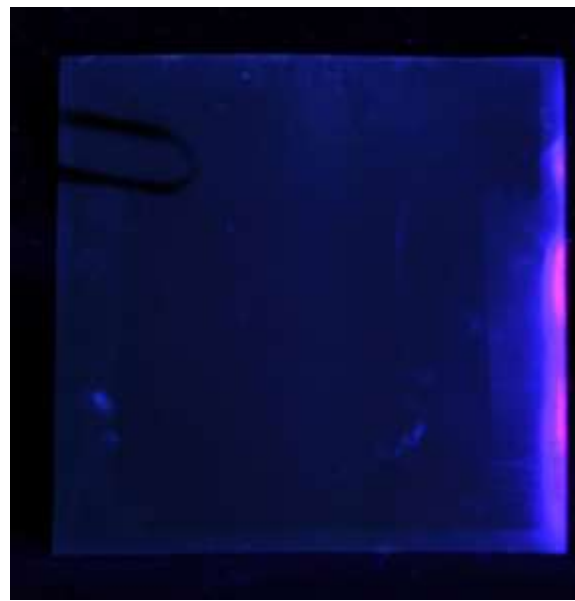
FRONTE (LUCE TRASMESSA)



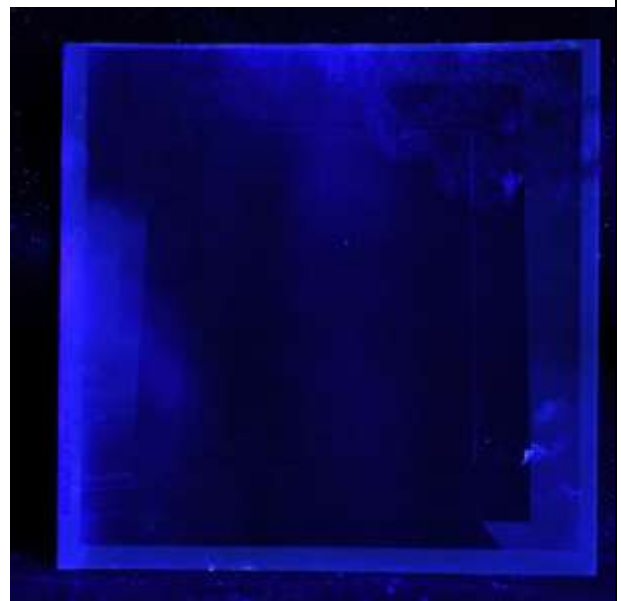
RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)



FRONTE (LUCE UV)



RETRO (LUCE UV)

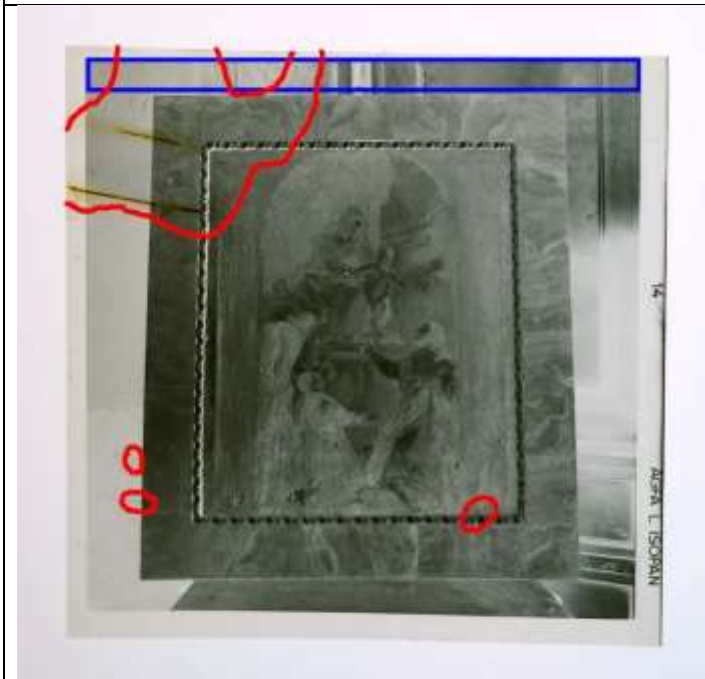


INVERSIONE IN POSITIVO

RETRO (LUCE RADENTE)



### MAPPATURA DEL DEGRADO

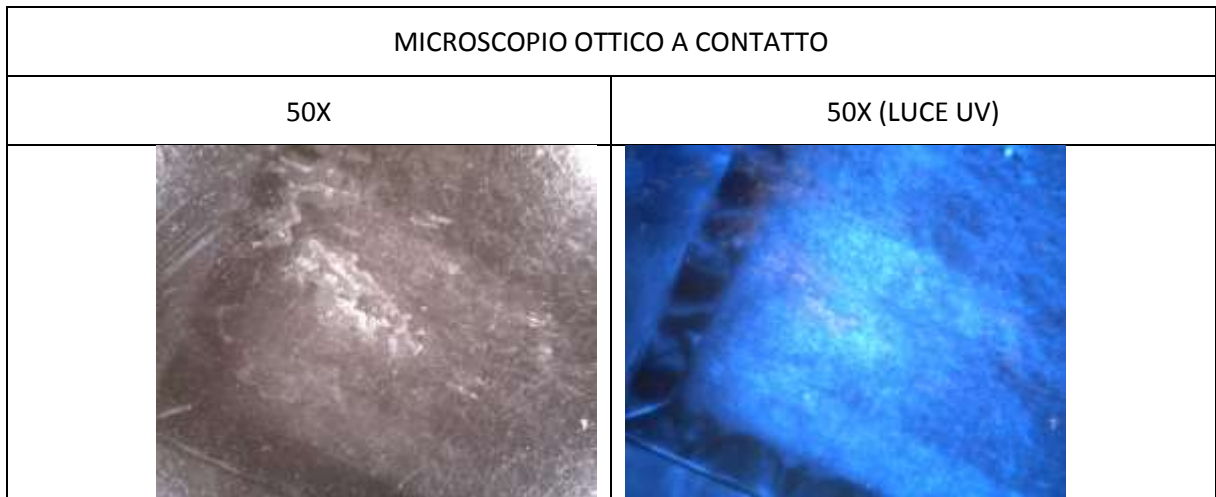


#### LEGENDA

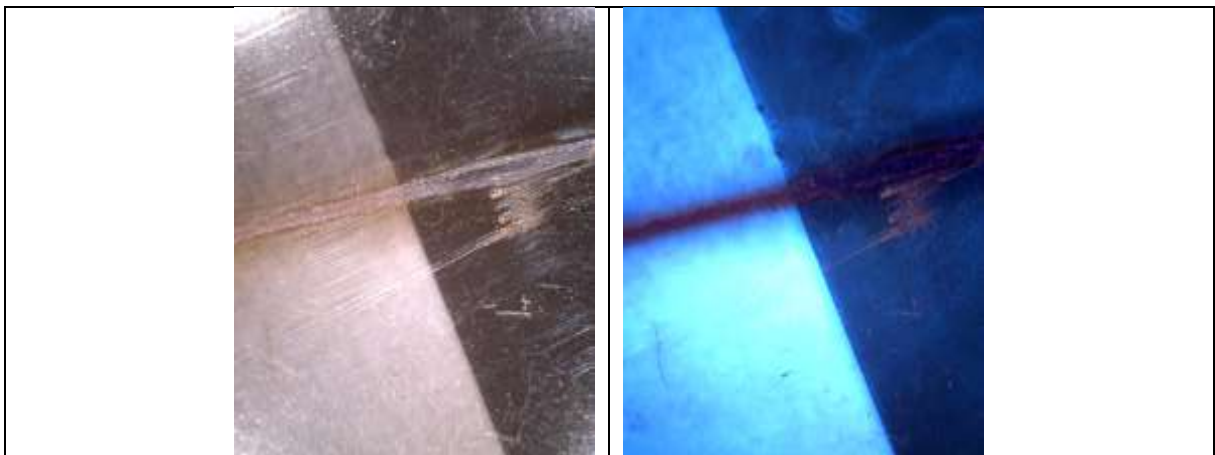
- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Il negativo N18 è costituito da un supporto plastico completamente integro, che mantiene buone caratteristiche di flessibilità.

Come è possibile vedere nella foto in luce radente, esso presenta un lieve imbarcamento nei lati esterni; inoltre si riscontra la presenza di piccole abrasioni e sollevamenti circoscritti.



Anche in questo negativo troviamo residui superficiali di carta e colla, soprattutto nell'angolo in alto a destra del lato retro (emulsione fotografica). È inoltre presente il segno e i residui metallici di una graffetta, sia sul fronte che sul retro, la quale ha lasciato dei graffi lineari di color marrone.



Il questo negativo non si riscontra la presenza di degrado biologico, ma è presente lo specchio d'argento nel lato lungo in alto.

#### *Analisi spettroscopica ATR*

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare la sola presenza di gelatina sia sul lato fronte che sul lato retro dell'emulsione fotografica. Per la visione degli spettri si rimanda all'*Appendice*.

5.1.11. Scheda del campione N19

SCHEDA IDENTIFICATIVA DELL'OPERA		
	FONDO DI PROVENIENZA n° di inventario	64314
	OPERA FOTOGRAFATA Titolo\Soggetto	Balestra a pallottole, Toscana del XVIIVIII sec.
	Artista	-
	Luogo	Castello di Monselice
	DATA\EPOCA	1980
	FOTOGRAFO	Fincato
	IOTESI SUL PROCEDIMENTO	negativo su pellicola
	DIMENSIONI Immagine	6,1X6,5 cm
	Busta	6,4X10,5 cm
ISCRIZIONI ILFORD F P 4 FINE GRAIN (sulla pellicola)		

*Descrizione*

Il negativo N19 immortalata una balestra a pallottole presente nel Castello di Monselice (PD). Essa si trova al centro della fotografia e viene immortalata dall'alto. Sul lato superiore e inferiore del negativo plastico si scorgono parti di oggetti, probabilmente si tratta di tavoli o cavalletti per fotocamere.

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA

FRONTE (LUCE TRASMESSA)



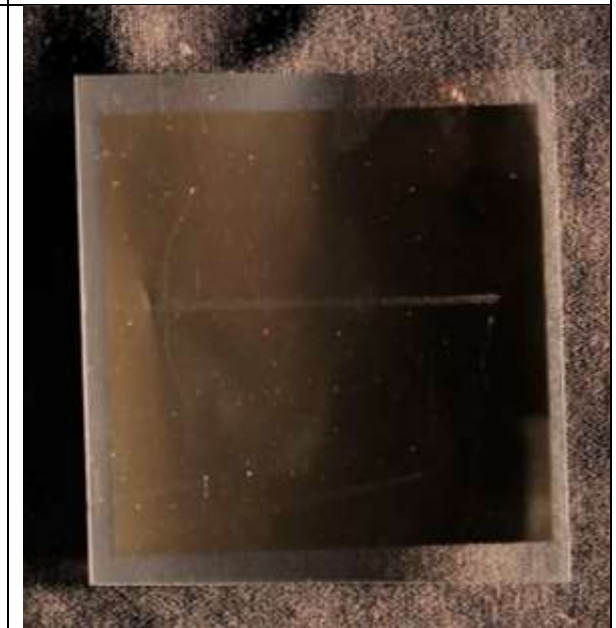
RETRO: LATO EMULSIONE (LUCE TRASMESSA)



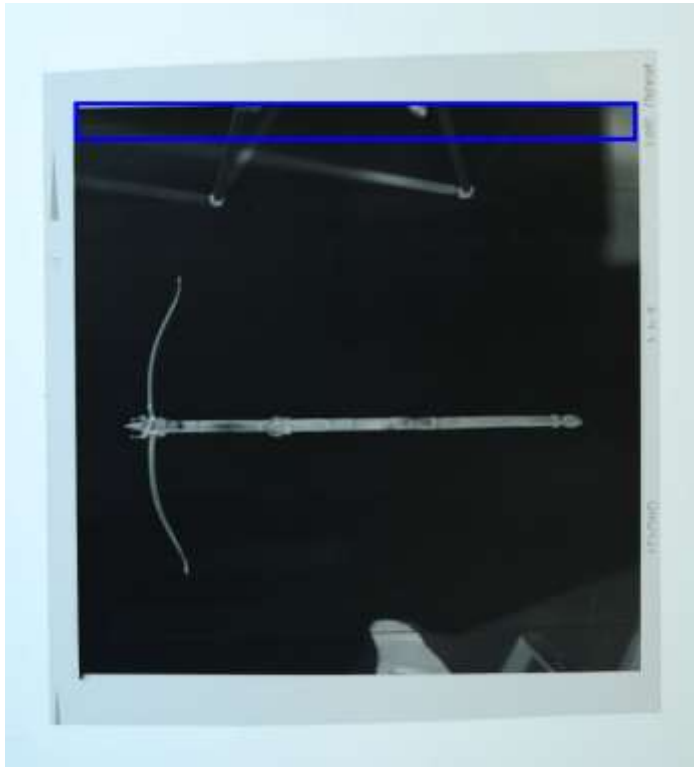
INVERSIONE IN POSITIVO



RETRO (LUCE RADENTE)



## MAPPATURA DEL DEGRADO



### LEGENDA

- Degrado fisico (abrasioni, lacune, sollevamenti, depositi superficiali...)
- Degrado chimico (ingiallimento, specchio d'Argento, macchie)
- Degrado biologico (muffa, insetti)

Il campione N19 si presenta in buone condizioni di conservazione, il supporto plastico si presenta leggermente imbarcato, tuttavia mantiene una buona flessibilità ed elasticità. Inoltre non presenta lacune, sollevamenti o graffi, ma solamente una patina di polvere superficiale. Anche il lato dell'emulsione fotografica è in ottime condizioni, l'unico degrado rilevato oltre una patina di polvere, è la presenza dello specchio d'argento sul lato superiore.

Si è deciso di non presentare le foto in luce U.V. e con il microscopio ottico a contatto in quanto non è stata rilevata alcuna informazione aggiuntiva.

### *Analisi spettroscopica ATR*

L'analisi spettroscopica ci ha permesso di rilevare la sola presenza di gelatina sia sul lato fronte che sul lato retro dell'emulsione fotografica. Per la visione degli spettri si rimanda all'*Appendice*.



## 5.2. Trattamento con il plasma atmosferico

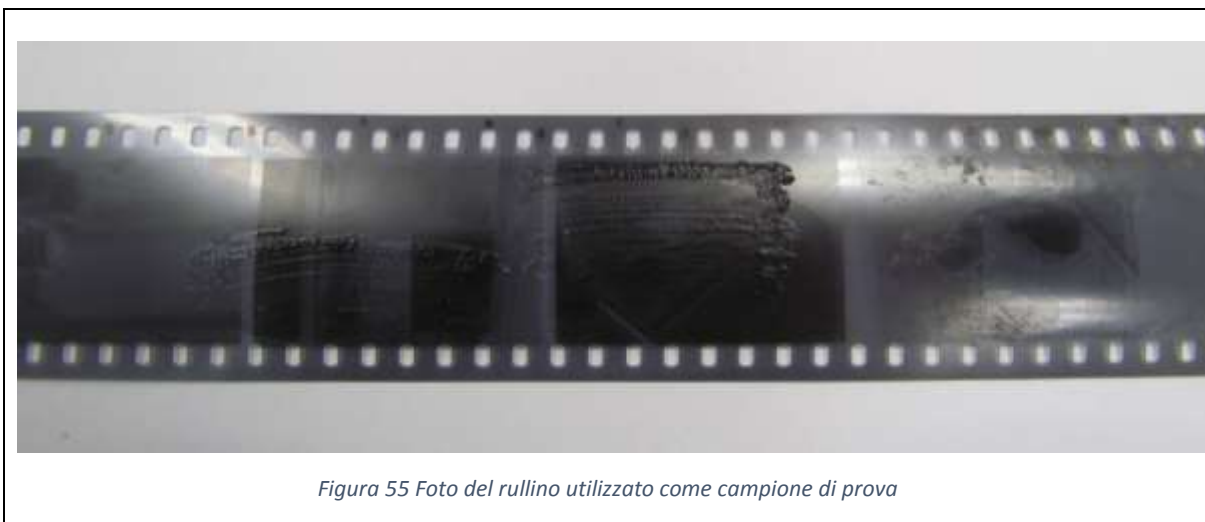
I campioni scelti per il trattamento con il plasma sono stati tre: due negativi su supporto flessibile, N19 e N17, e una lastra in vetro, L13. Questi campioni sono stati analizzati prima e dopo il trattamento, al fine di capire le eventuali variazioni che il plasma potesse aver apportato alla morfologia e alla composizione elementare dei negativi.

I campioni sono quindi stati sottoposti a una campagna fotografica prima e dopo il trattamento, di modo da individuare le variazioni visibili a occhio nudo e attraverso luce UV. La variazione morfologica della superficie è stata indagata in primis con microscopio ottico e poi attraverso il SEM. Infine si è monitorata la variazione della composizione elementare utilizzando lo strumento EDX accoppiato al SEM.

Nel caso della lastra in vetro L13, a causa delle sue grandi dimensioni, non è stato possibile effettuare un'analisi SEM-EDX, in quanto il piattello dello strumento è troppo piccolo per la tipologia di negativo. Quindi ci si è basati esclusivamente su un'indagine microscopica.

Per i negativi in plastica invece è stato possibile utilizzare la microscopia elettronica, tuttavia anche in questo caso si sono riscontrati diversi problemi: innanzitutto dimensionali, in quanto è stato possibile visionare solo alcuni punti perché anche in questo caso il campione risultava più grande del piattello e questo impediva la totale libertà di movimento lungo gli assi x e y. Inoltre lo stesso supporto, non essendo conduttivo, necessitava di essere legato al supporto con nastro adesivo al carbonio, di modo da permettere una visione della superficie. Infine il supporto plastico risentiva del vuoto che veniva creato all'interno del macchinario e subiva il fenomeno dell'imbarcamento; era quindi necessario svolgere un'analisi molto veloce in termini di tempistiche.

Prima di applicare il trattamento al plasma direttamente sui campioni della Fondazione Cini, si è deciso di testare lo strumento su vecchi negativi che presentavano il fenomeno dello specchio d'argento. Inoltre vi è stata applicata un sottile strato di colla di amido, così da avere un campione di prova che presentasse gli stessi problemi dei negativi studiati (fig. 55).



*Figura 55 Foto del rullino utilizzato come campione di prova*

Questa operazione è stata fatta in particola per individuare quali fossero i migliori parametri di intervento in termini di:

- Radiofrequenza (Watt), necessaria a mantenere il plasma
- Percentuale di H<sub>2</sub> in Ar, che influenza l'azione riducente del plasma
- La distanza della torcia dal campione
- Il tempo di intervento

Alla fine di questa sperimentazione si è deciso di mantenere dei parametri di radiofrequenza che non superassero i 30 Watt, con una percentuale di H<sub>2</sub> compresa tra lo 0 e 0,1%, con la torcia posizionata a una distanza fissa di 0,5 cm dal campione. Il campione veniva continuamente tenuto in movimento e sottoposto a interventi che non superavano i 2 minuti per trattamento.

#### *Trattamento al plasma della pellicola N19*

Il negativo N19 è stato scelto come primo campione in quanto presentava lo specchio d'argento come unica forma di degrado. Infatti, come già descritto nel paragrafo 5.1.11, esso presenta nel lato superiore del lato retro (emulsione fotografica) uno strato di argento solfuro (Ag<sub>2</sub>S) riconoscibile dalla colorazione con toni più chiari e freddi rispetto alla restante emulsione fotografica (Fig.56 e 57).



*Figura 56 Foto dello specchio d'argento nel campione N19*

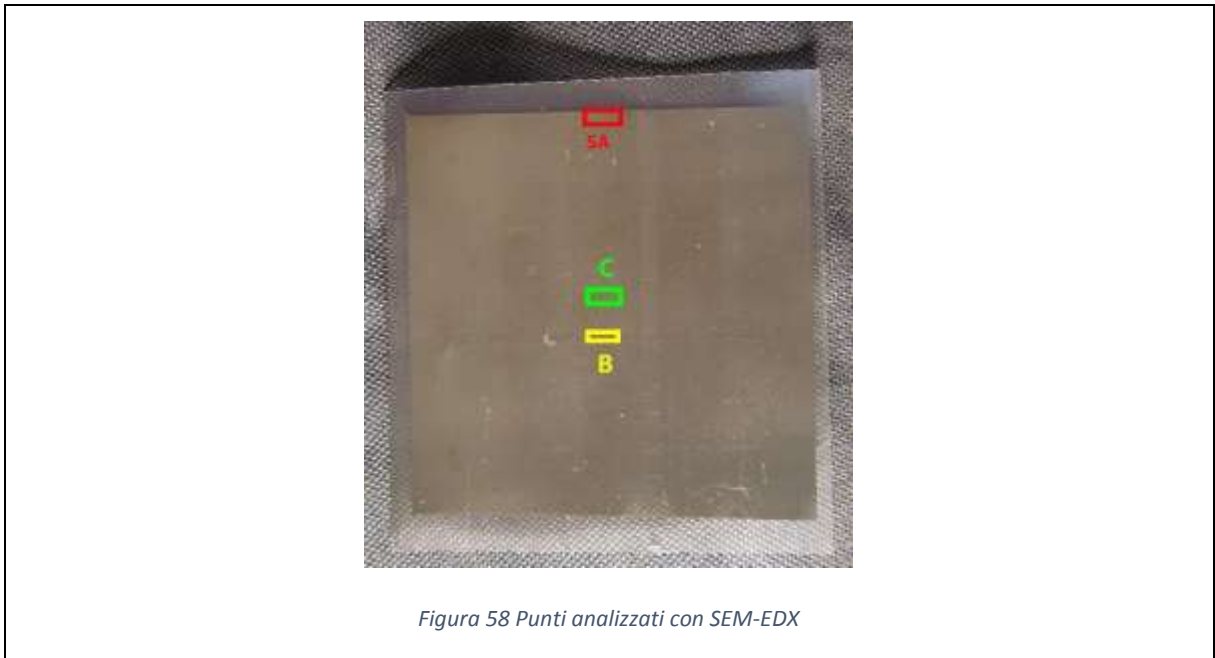


*Figura 57 Ingrandimento con microscopio ottico a contatto dello specchio d'argento del campione N19 (50X)*

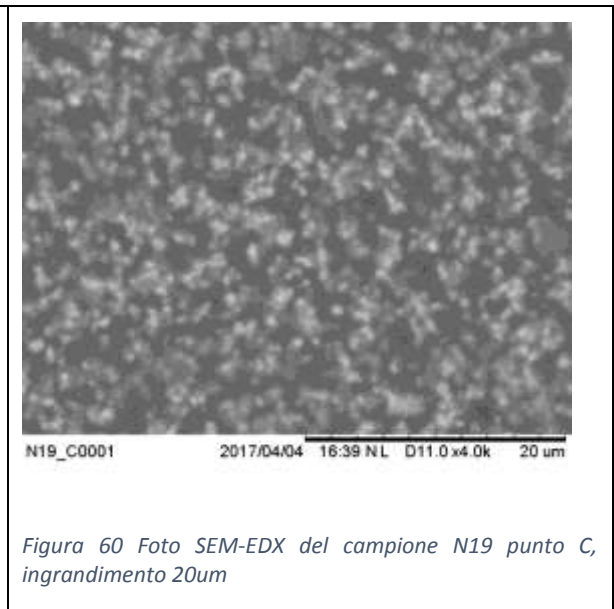
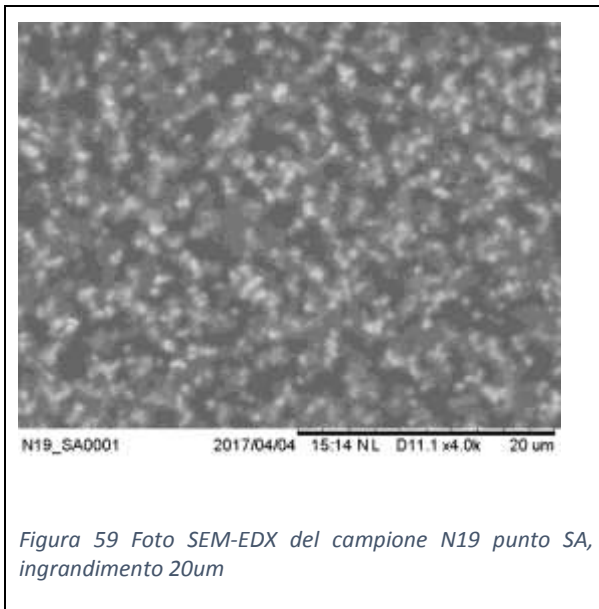
La formazione dello specchio d'argento è solitamente dovuta all'interazione dell'emulsione fotografica con l'atmosfera, in particolare con quantità di idrogeno solfuro ( $H_2S$ ) che vengono rilasciate nell'atmosfera attraverso la combustione di combustibili fossili e non solo (vedi paragrafo 3.1). Si viene quindi a formare sulla superficie del negativo un sottile film di argento solfuro ( $Ag_2S$ ) che impedisce la leggibilità e il corretto sviluppo del negativo.

L'identificazione dei prodotti di degrado presenti sulla superficie è stata svolta con un'analisi SEM-EDX, che ci ha permesso di ottenere informazioni sulla morfologia e sulla composizione elementare dell'emulsione fotografica.

L'analisi è stata svolta su tre punti del campione N19 (Fig.58): il punto N19-SA posizionato sul bordo superiore della parte scura del negativo dove è presente lo specchio d'argento, il punto N19-C posizionato sempre in una zona scura del negativo ma in una zona centrale dove non è presente specchio d'argento e il punto N19-B che comprende la zona chiara dell'emulsione.



Mettendo a confronto le immagini dei punti N19-SA e N19-C (Fig.59 e 60), si può notare una somiglianza tra le due, in quanto in entrambi i casi abbiamo una distribuzione a gruppi dei cristalli nella gelatina, ma omogenea in tutta la superficie osservata. I cristalli presentano inoltre lo stesso range dimensionale (1.70-800  $\mu\text{m}$ ).



L'analisi fatta sulla composizione superficiale dei due punti, presente nella tabella 1, mette in luce una differenza tra la percentuale atomica di argento (0.475) e zolfo (0.066) che potrebbe essere appunto giustificata dalla presenza dello specchio d'argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Infatti il campione N19-C presenta una minore percentuale di questi due elementi e inoltre non presenta sostanze

come il cloro e il magnesio che sono sempre legate all'interazione con l'inquinamento presente nell'aria.

Tabella 1 Composizione superficiale dei campioni N19-SA e N19-C mediante analisi EDX

	% Atomica degli elementi							
Punti	Carbonio	Ossigeno	silicio	Magnesio	Zolfo	Calcio	Cloro	Argento
N19-SA	66.882	28.319	0.120	0.101	0.180	0.097	0.111	4.699
N19-C	66.156	28.209	0.114	-	0.114	0.085	-	4.224

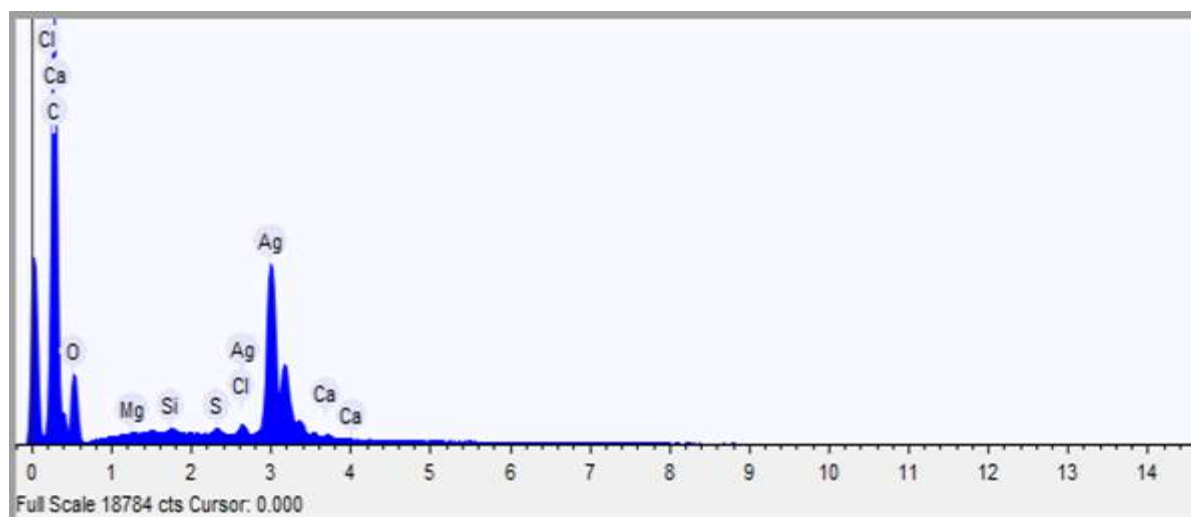


Figura 61 Spettro EDX del punto N19-SA

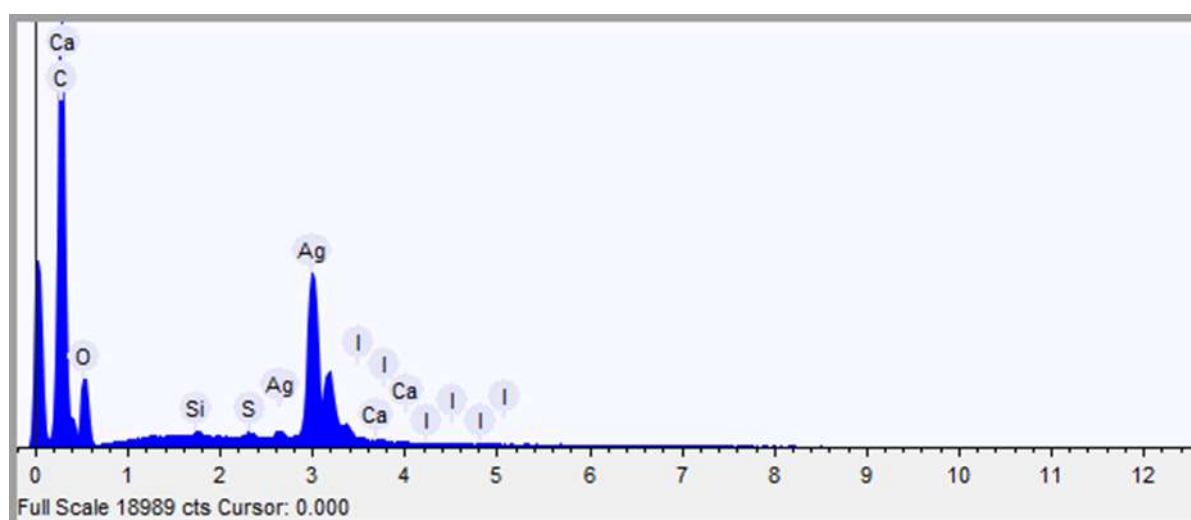
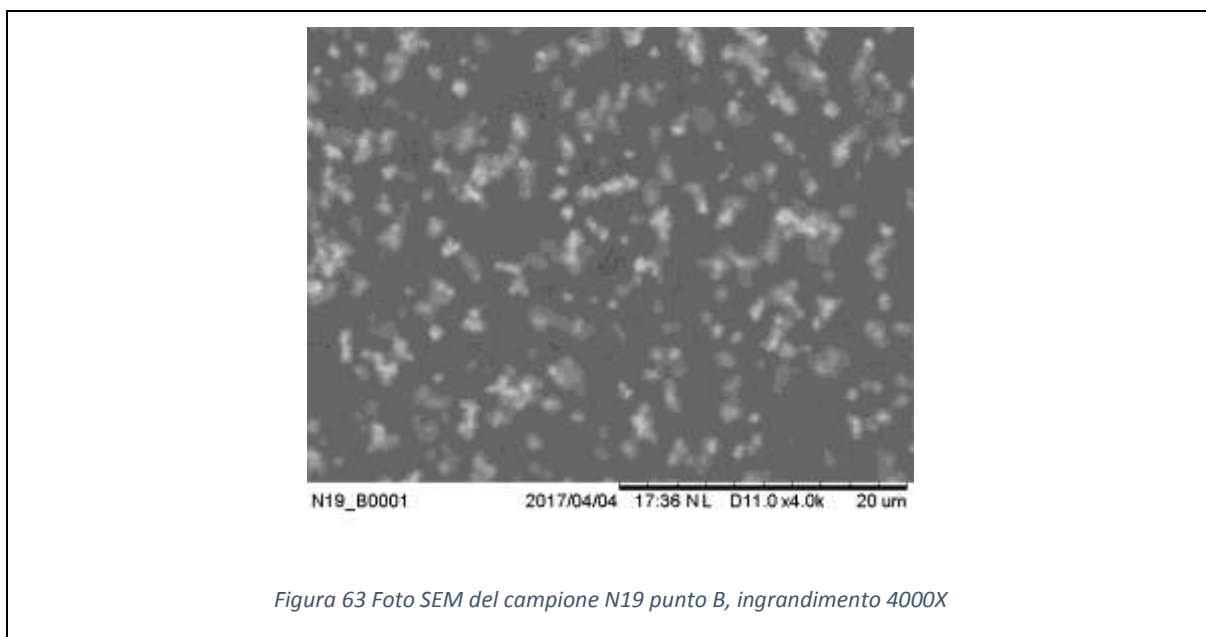


Figura 62 Spettro EDX del punto N19-C

La presenza di carbonio e ossigeno è legata ai componenti organici presenti nel negativo, in primis il legante dell'emulsione, costituito da gelatina.

Infine le osservazioni fatte sul punto N19-B mostrano una morfologia simile per quanto riguarda i cristalli di bromuro d'argento presenti nell'emulsione, ma si nota una distribuzione molto meno fitta rispetto ai due punti descritti in precedenza. Questo è giustificato dal fatto che si tratta di una zona che si presenta chiara nel negativo, è infatti una parte del manico della balestra, e quindi la percentuale di cristalli impressionati è nettamente inferiore.



Anche l'analisi EDX conferma ciò che si vede nell'immagine SEM, ossia una percentuale di argento nettamente inferiore rispetto ai punti N19-SA e B, dovuta alla minore percentuale di cristalli nell'emulsione fotografica.

*Tabella 2 Composizione superficiale dei campioni N19-B mediante analisi EDX*

	<i>% Atomica degli elementi</i>							
<i>Punti</i>	Carbonio	Ossigeno	silicio	Magnesio	Zolfo	Calcio	Cloro	Argento
N19-B	69.891	27.243	0.096	0.096	0.102	0.080	0.078	2.355

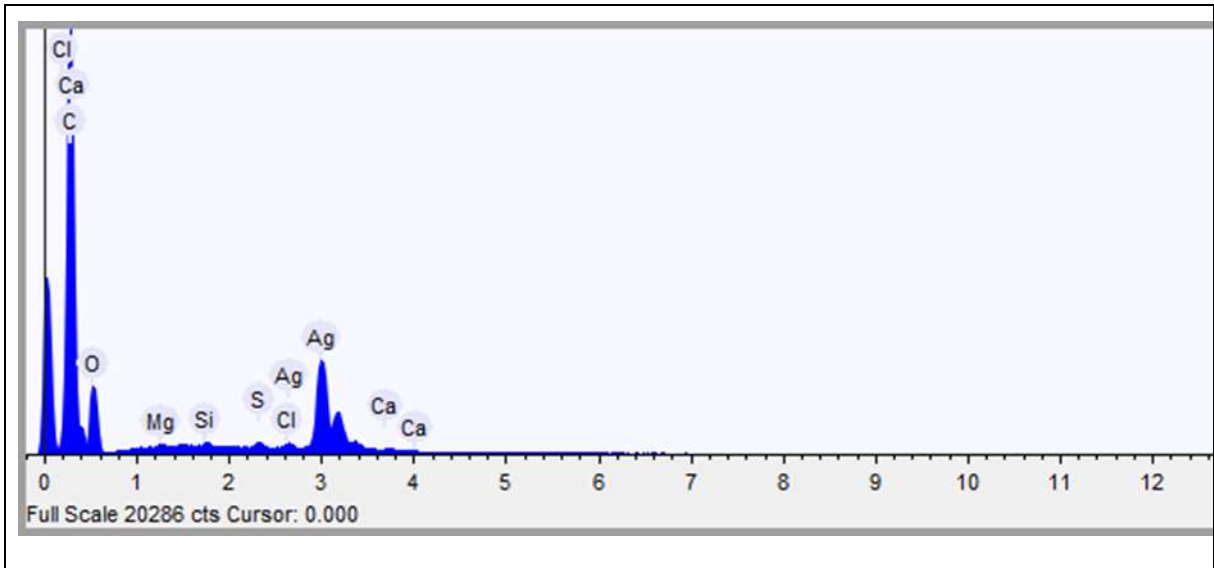


Figura 64 Spettro EDX del punto N19-B

In seguito a queste analisi preliminari è stato svolto il trattamento al plasma atmosferico. Esso è stato svolto su fasce verticali della larghezza di 1 cm circa, utilizzando una mascherina in carta e nastro adesivo di modo da coprire la superficie restante ed essere maggiormente selettivi (Fig.65 e 66).

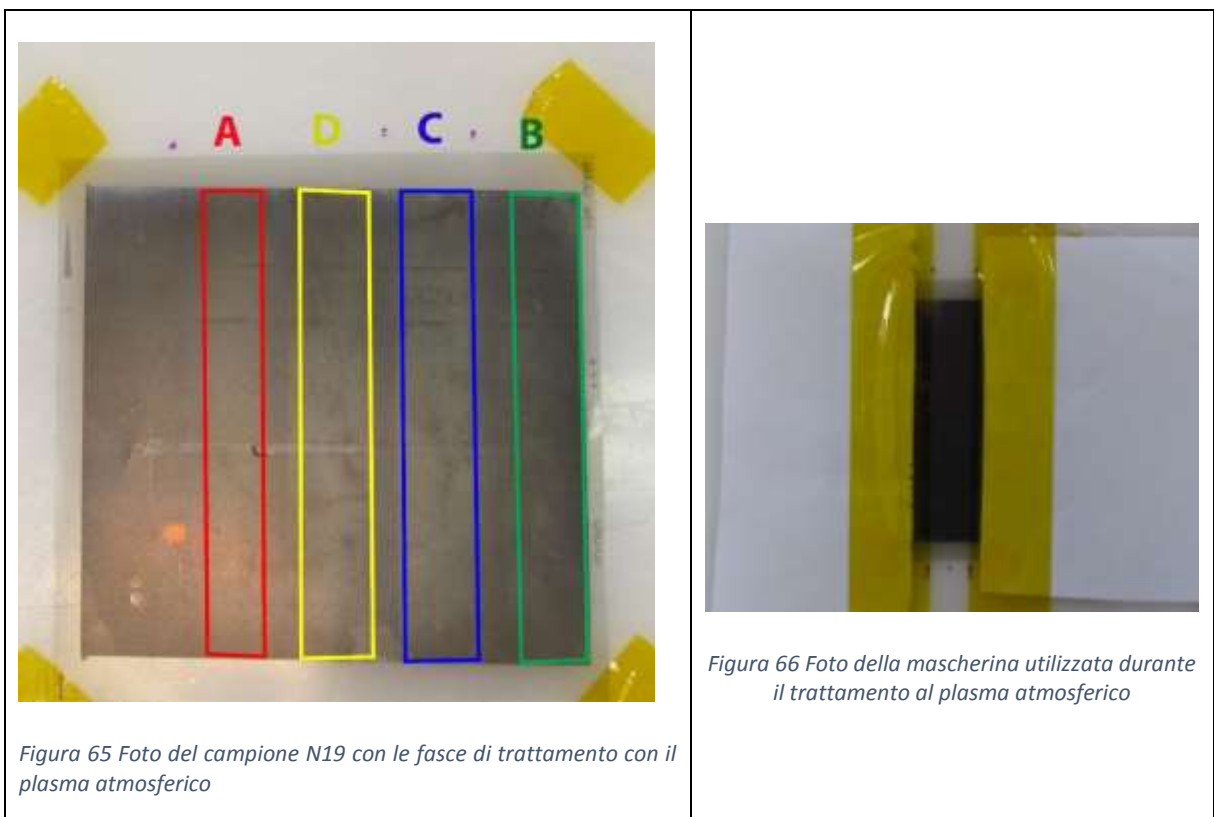


Figura 65 Foto del campione N19 con le fasce di trattamento con il plasma atmosferico

Figura 66 Foto della mascherina utilizzata durante il trattamento al plasma atmosferico

In base ai test effettuati con il negativo di prova, si è deciso di impostare il trattamento al plasma ad una radiofrequenza bassa, di 20 Watt, ma tuttavia sufficiente a mantenere il plasma.

Inizialmente si è deciso di utilizzare solamente argon come gas, in quanto si era visto dalle prove e da studi precedenti (Delva, 2014/2015) che il solo argon risultava sufficiente ad eliminare depositi chimici e biologici. Solo nell'ultima fascia (fascia D) si è deciso di aggiungere una percentuale di idrogeno pari allo 0,1%.

La distanza della torcia dalla superficie trattata è di 0,5 cm, ed è stata mantenuta costante in tutti i trattamenti effettuati.

Infine si è deciso di variare la durata dei trattamenti al plasma, partendo da tempi molto ridotti (10 sec.) fino ad arrivare a 3 minuti.

*Tabella 3 Parametri utilizzati durante il trattamento al plasma atmosferico*

Campione	RF(W)	%H <sub>2</sub>	t(sec.)	d(mm)
N19 a (1-2 cm)	20	-	10 10	5
N19 b (5-6 cm)	20	-	30	5
N19 c (3,7-4,7 cm)	20	-	120	5
N19 d (2,5-3,5 cm)	15	0,1	180	5

In seguito ad ogni trattamento sono state svolte delle osservazioni con microscopio ottico a contatto, di modo da poter monitorare l'effetto che il plasma aveva sullo specchio d'argento. Come è possibile vedere nella tabella seguente (Tab.4) il trattamento svolto nella fascia A del negativo non ha apportato modifiche evidenti alla superficie, lo specchio d'argento permane, e il supporto del negativo rimane piano e flessibile.

La fascia B che è stata invece trattata per 30 sec. presenta una variazione della colorazione della zona in cui è presente lo specchio d'argento. Come è possibile vedere nella foto scattata a cavallo tra la zona trattata e non trattata, si verifica una variazione dell'emulsione verso toni più scuri e caldi.



Questa variazione di colore si accentua ancora di più nella fascia C, trattata per 2 min., dove è possibile vedere la presenza di granuli non più tendenti al blu, ma al color grigio-dorato.

Infine la fascia D, che oltre ad essere stata tratta per un periodo maggiore, è inoltre stata tratta con plasma contenente una piccola percentuale di H<sub>2</sub> che ha una funzione riducente nei confronti del solfuro d'argento (Ag<sub>2</sub>S). Le foto scattate con il microscopio ottico a contatto mettono in luce anche in questo caso una variazione di colorazione verso toni più scuri e caldi, molto simili alla fascia B.

In tutti i trattamenti fatti il supporto non ha subito modificazioni evidenti, si è infatti mantenuto piano e flessibile. Tuttavia si è deciso di non superare i 3 minuti di trattamento in quanto la superficie cominciava leggermente a riscaldarsi e imbarcarsi.

Tabella 4 Foto scattate con microscopio ottico a contatto sul campione N19, ingrandimento 50X

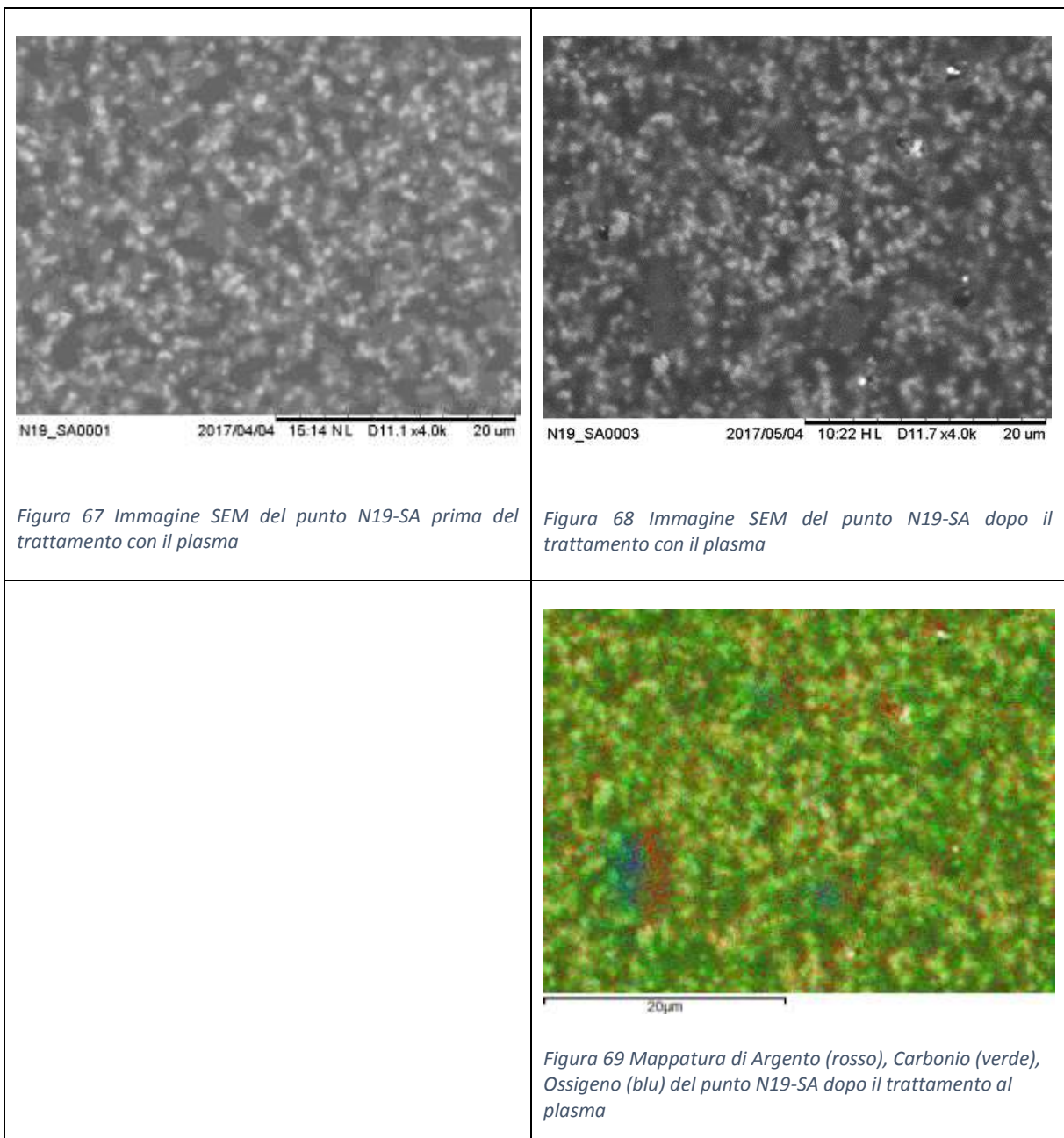
Prima del trattamento (50X)	Dopo il trattamento (50X)
	 A)
	 B)



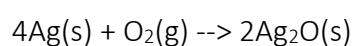
In seguito alle analisi svolte con microscopio ottico a contatto, è stata effettuata un'analisi SEM-EDX sulla stessa zona analizzata nei punti N19-SA e N19-C, in modo da avere informazioni sull'eventuale variazione morfologica della superficie e sulla composizione elementare.

Dall'ingrandimento della zona effettuata con il microscopio elettronico a scansione nel punto N19-SA dopo il trattamento (Fig.68), si può notare come la morfologia superficiale sia cambiata, in quanto sono comparse macchie nere e grigie che in precedenza non erano presenti. Effettuando una mappatura sulla superficie dell'Argento, Ossigeno e del Carbonio (Fig.69), si riscontra un'elevata presenza di ossigeno e argento in queste zone.

Oltre a questo, possiamo notare però che la grandezza dei cristalli e la loro distribuzione rimane inalterata anche dopo il trattamento.



L'analisi EDX effettuata dopo il trattamento al plasma (Tab.5), conferma quello già visto nelle immagini SEM, in quanto si registra un aumento della percentuale di ossigeno (+1.930) in seguito al trattamento al plasma. Questo può essere stato causato da un'ossidazione della superficie a contatto con l'aria, in quanto con l'effetto abrasivo si potrebbe aver eliminato un lieve strato di gelatina, esponendo l'argento all'interazione con l'aria secondo la formula:



Bisogna ricordare inoltre che in questa zona era presente lo specchio d'argento e che in seguito al trattamento al plasma si riscontra la diminuzione sia della percentuale di zolfo (-0.064) che dell'argento (-0.669). Questo ci induce a pensare che l'intervento sia servito ad eliminare la

patina superficiale di solfuro d'argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) ma che tuttavia non ci sia stata l'azione riducente del plasma, che permette di ridurre l'argento sotto forma di solfuro d'argento ad  $\text{Ag}^\circ$  mentre il solfuro viene liberato sotto forma di  $\text{H}_2\text{S}$ .

Infatti, da studi fatti in precedenza su dagherrotipi e positivi fotografici (Delva, 2014/2015) (Boselli, et al., 2017) (Ioanid, Rusu, Popescu, & Stoica, 2011) l'azione riducente del plasma induce una diminuzione dei solfuri e al contempo un aumento della percentuale dell'argento che passa ad argento metallico.

Tabella 5 Composizione superficiale del punto N19-SA prima e dopo il trattamento con plasma, mediante analisi EDX

Punti	% Atomica degli elementi							
	C	O	Si	Mg	S	Ca	Cl	Ag
N19-SA Pre trattamento	66.882	28.319	0.120	0.101	0.180	0.097	0.111	4.699
N19-SA Post trattamento	65.128	30.249	0.116	0.100	0.116	0.085	0.080	4.030

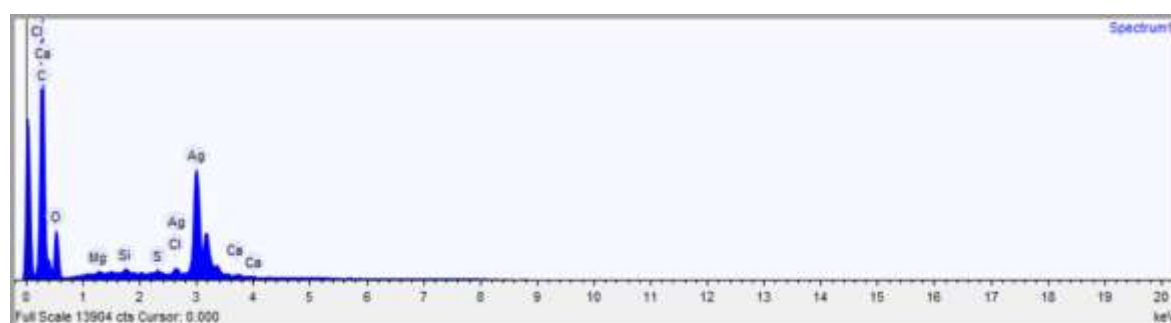
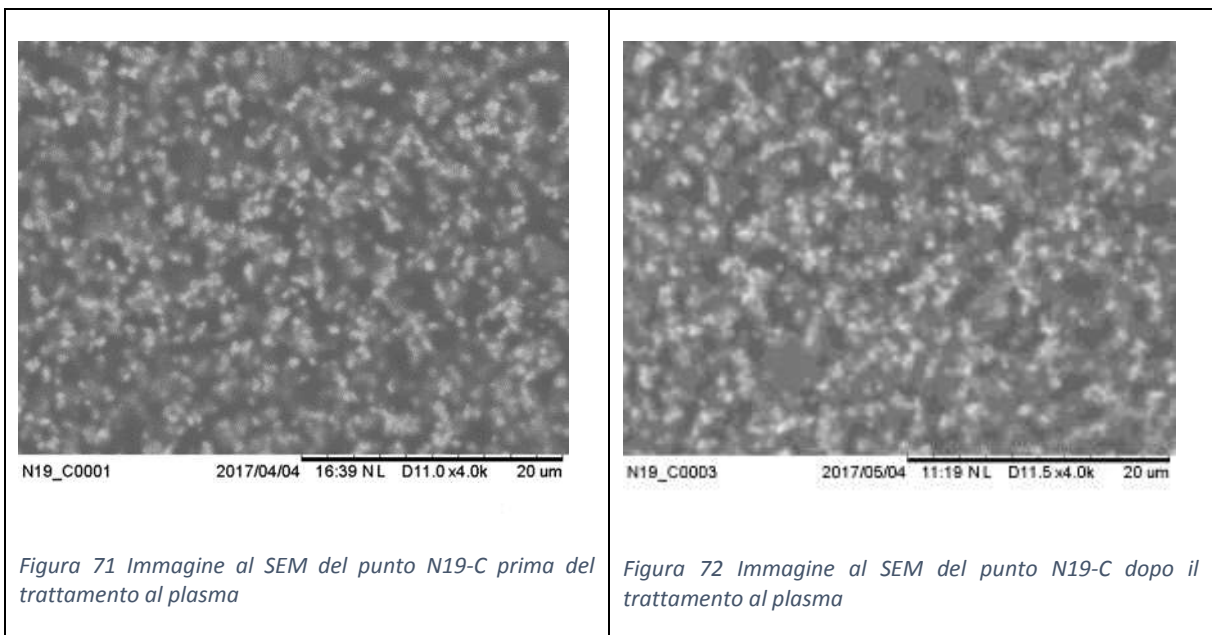


Figura 70 Spettro EDX del punto N19-SA dopo il trattamento al plasma

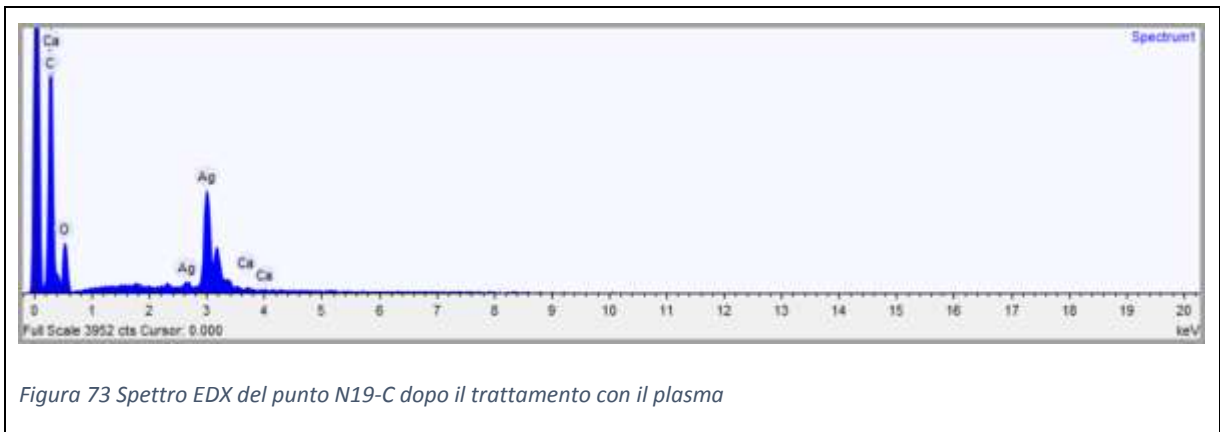
Le immagini al SEM del punto N19-C dopo il trattamento al plasma (Fig.72) non mettono in luce un evidente differenza morfologica della superficie, in quanto non sono comparse macchie come nel punto N19-SA e la distribuzione dei cristalli si mantiene omogenea.



Anche in questo punto, lo spettro EDX registra una diminuzione della percentuale dell'argento (-0.339) e un aumento dell'ossigeno (-3.910). Mentre elementi come il silicio e lo zolfo non vengono più rilevati. Si presuppone quindi che il trattamento al plasma sia stato in grado di rimuovere i depositi superficiali presenti sul lato dell'emulsione fotografica, ma che il carattere riducente del plasma non abbia avuto luogo.

*Tabella 6 Percentuale atomica degli elementi nel punto N19-C*

<i>Punti</i>	<i>% Atomica degli elementi</i>							
	C	O	Si	Mg	S	Ca	Cl	Ag
N19-C Pre trattamento	66.156	28.209	0.114	-	0.114	0.085	-	4.224
N19-C Post trattamento	63.879	32.119	-	-	-	0.070	-	3.885



#### *Trattamento al plasma della pellicola N17*

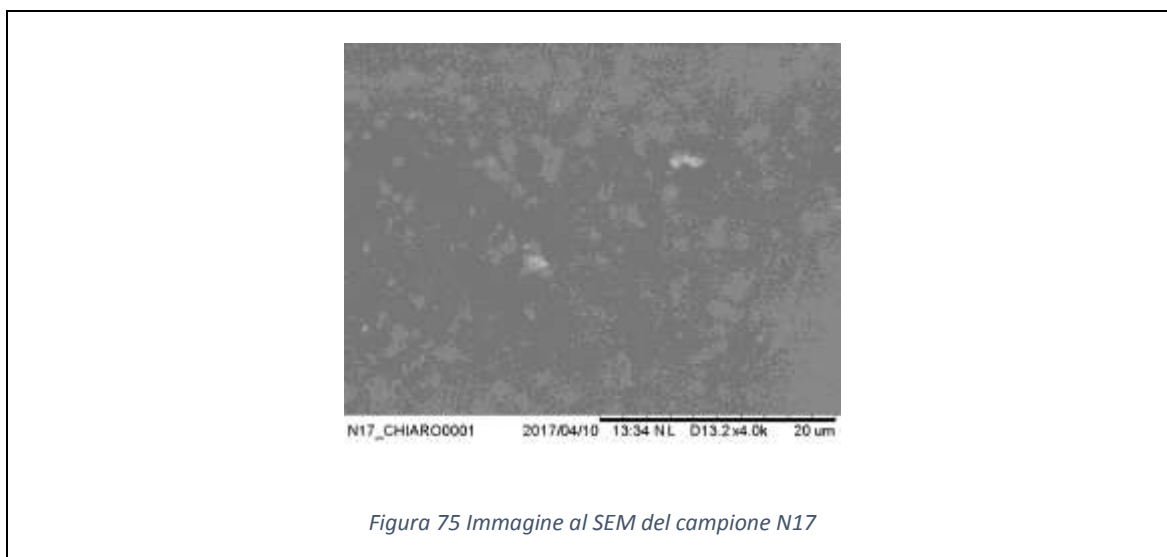
Il campione N17 presenta una rottura del supporto, infatti il lato corto inferiore non è integro, ma presenta un frammento completamente staccato dal negativo (vedi paragrafo 5.1.9). Si è quindi deciso di trattare solo questo frammento del campione, in quanto in esso sono presenti tutte le forme di degrado riscontrate nel restante campione e inoltre per una questione dimensionale, in quanto più facilmente analizzabile all'interno dei macchinari.

Il frammento del campione N17 presenta infatti sia lo specchio d'argento che depositi superficiali quali colla, carta e macchie di colore rosso.



Anche in questo caso l'identificazione dei prodotti di degrado presenti sulla superficie è stata svolta con un'analisi SEM-EDX, che ci ha permesso di ottenere informazioni sulla morfologia e sulla composizione elementare dell'emulsione fotografica.

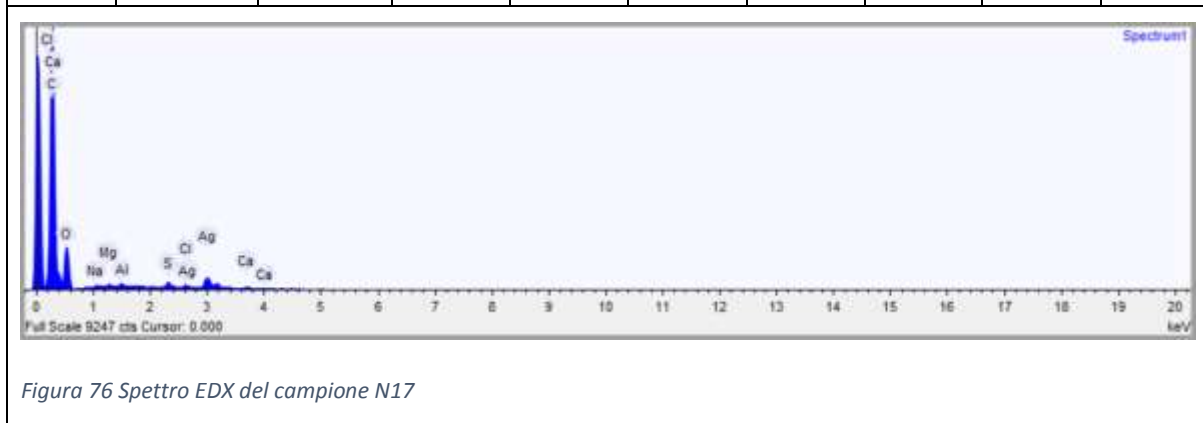
Durante questa analisi si sono riscontrate difficoltà nell'osservazione morfologica ed elementare dell'emulsione fotografica, in quanto le immagini al SEM risultavano molto sfuocate e non si individuava chiaramente la presenza dei cristalli di alogenuro d'argento (Fig.75).



Inoltre la percentuale atomica dell'argento risultava molto bassa, mentre quella del carbonio molto alta.

*Tabella 7 Percentuale atomica degli elementi nel campione N17*

	<b>% Atomica degli elementi</b>								
<b>Punti</b>	C	O	Na	Mg	Al	S	Ca	Cl	Ag
N17	73.030	25.832	0.097	0.093	0.083	0.216	0.101	0.106	0.442



In seguito a questa analisi si è quindi presupposto che l'emulsione fotografica non fosse visibile in quanto ricoperta da un'ulteriore stato di supporto trasparente e che quindi questo negativo

fosse costituito da due pellicole trasparenti all'interno del quale si trova lo strato di emulsione fotografica.

In seguito a questo, si è deciso quindi di analizzare due zone del frammento: il punto N17-CARTA in cui sono presenti appunto residui di carta adesi alla superficie e il punto N17-COLLA che presenta invece residui di sola colla.

Abbiamo cercato di individuare il punto in cui fosse presente la macchia di colore, tuttavia questa non è stata rilevata attraverso immagini al SEM, probabilmente perché costituita da solo materiale organico.

Come è possibile vedere nella figura 77, il punto N17-CARTA presenta filamenti di carta sulla superficie delle dimensioni medie di 34 µm con un ingrandimento di 200 µm. Essi si presentano in parte adesi alla superficie e in parte sollevati da essa.

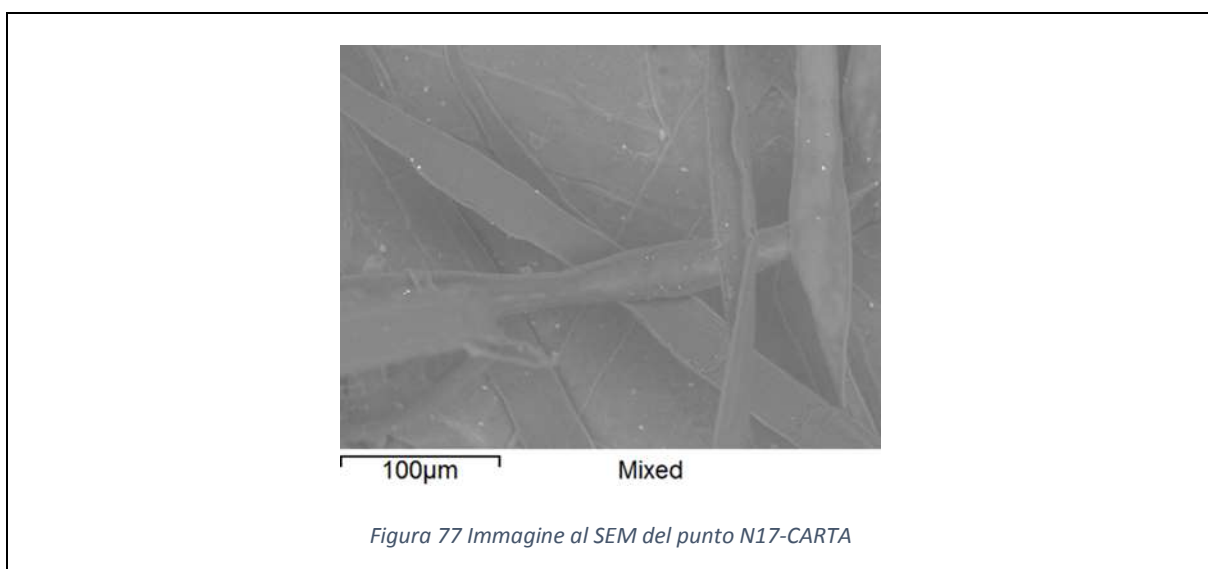


Figura 77 Immagine al SEM del punto N17-CARTA

E l'analisi EDX mostra la bassa percentuale di argento presente (0.179) in quanto l'emulsione fotografica non viene rilevata. Mentre l'elevata percentuale di carbonio e ossigeno può essere collegata alla carta stessa; anche elementi come il sodio, l'alluminio, lo zolfo, calcio e cloro possono essere spiegati come impurità presenti all'interno della carta o come depositi su di essa.

Tabella 8 Percentuale atomica degli elementi nel punto N17-CARTA

	<i>% Atomica degli elementi</i>							
<i>Punti</i>	C	O	Na	Al	S	Ca	Cl	Ag



N17-CARTA	56.901	42.316	0.124	0.130	0.215	0.075	0.059	0.179
-----------	--------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

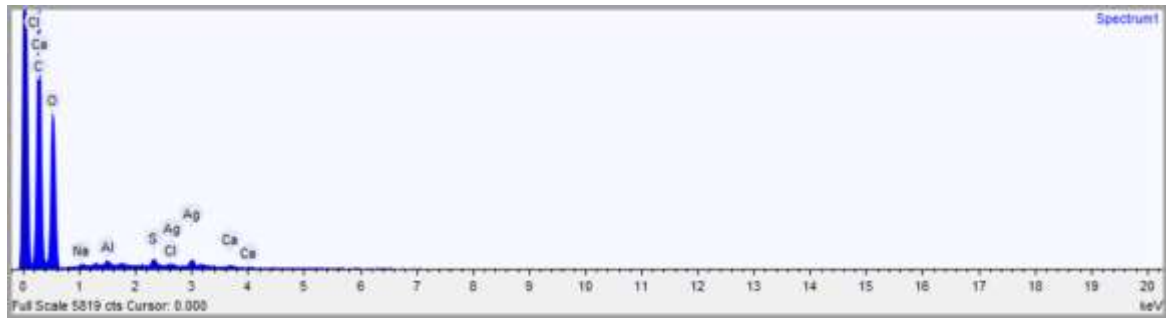


Figura 78 Spettro EDX del punto N17-CARTA

Il punto N17-COLLA presenta macchie superficiali ramificate e circolari che si presentano sparse in tutta la superficie. In alcune zone ricoprono omogeneamente la superficie. Anche in questo caso l'emulsione fotografica non si nota in quanto coperta dal supporto trasparente.

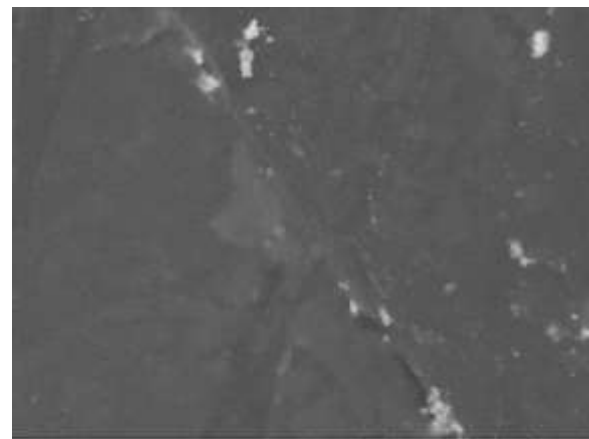
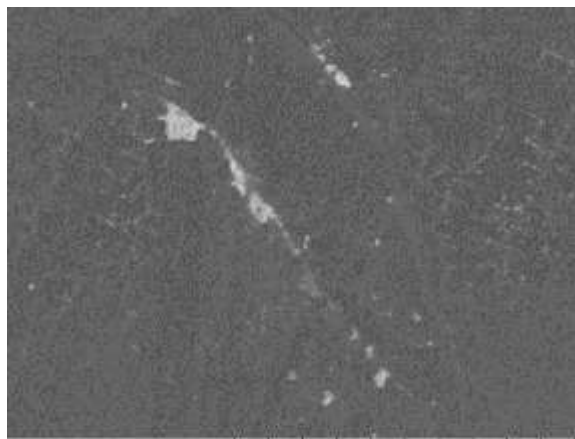


Figura 79 Immagini al SEM del punto N17-COLLA

Lo spettro EDX mette in luce un elevato quantitativo di carbonio (72.438) probabilmente legato alla presenza di colla d'amido sulla superficie, come è stato riscontrato nelle analisi ATR in precedenza. La bassa percentuale di argento invece è sempre dovuta al fatto che l'emulsione è ricoperta da una pellicola trasparente e quindi non viene rilevata. La presenza di magnesio, alluminio, cloro, calcio e zolfo possono essere ricondotte all'interazione del negativo con l'ambiente e con l'inquinamento presente nell'aria.

Tabella 9 Percentuale atomica dei componenti del campione N17-COLLA

	<i>% Atomica degli elementi</i>							
<i>Punti</i>	C	O	Mg	Al	S	Ca	Cl	Ag
N17-COLLA	72.438	26.071	0.107	0.112	0.328	0.243	0.130	0.571

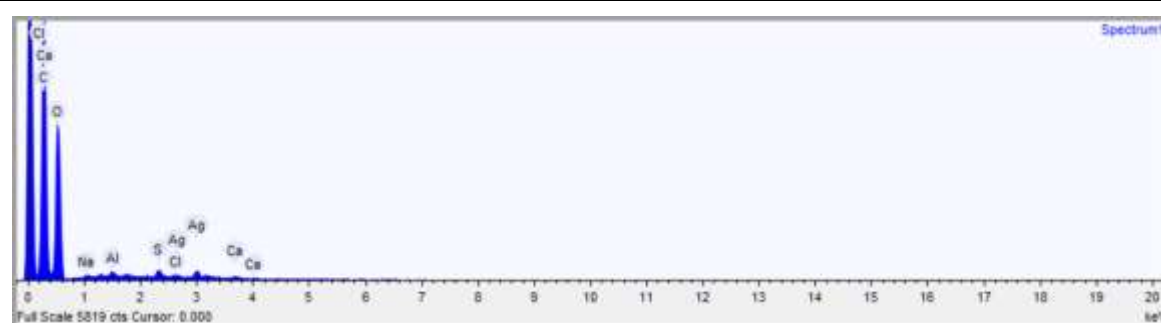


Figura 80 Spettro EDX del punto N17-COLLA

In seguito a queste analisi preliminari è stato svolto il trattamento al plasma atmosferico.

Esso è stato svolto singolarmente sulle diverse zone di degrado, quindi sulla zona in cui è presente la carta, il deposito di sola colla e la macchia di colore rosso; utilizzando una mascherina in carta e nastro adesivo di modo da coprire la superficie restante ed essere maggiormente selettivi.

In base ai risultati ottenuti nel campione precedente, si è deciso di impostare il trattamento al plasma ad una radiofrequenza bassa, di 20 Watt, ma tuttavia sufficiente a mantenere il plasma. Si è inoltre deciso di utilizzare solamente argon come gas, in quanto la finalità di questo trattamento era puramente abrasiva della superficie. Infatti essendo un negativo in cui è presente una pellicola trasparente anche sul retro e che quindi copre l'emulsione, non era possibile svolgere un'azione riducente nei confronti dello specchio d'argento presente nell'emulsione fotografica.

La distanza della torcia dalla superficie trattata è di 0,5 cm, ed è stata mantenuta costante in tutti i trattamenti effettuati.

Infine si è deciso di variare la durata dei trattamenti al plasma, partendo da tempi ridotti (1 min.) fino ad arrivare a 5 minuti, e di ripetere questi trattamenti fino a una durata totale di massimo 15 minuti. Si è deciso di non superare questa tempistica nei trattamenti in quanto



dalle prove svolte nei negativi non appartenenti alla fondazione Cini, si era notato un lieve imbarcamento del supporto trasparente se si superavano queste soglie.

Tabella 10 Parametri utilizzati durante il trattamento al plasma atmosferico

Campione	RF(W)	%H <sub>2</sub>	t(sec.)	d(mm)
N17 CARTA	20	-	60 180 180 180	5
N19 ROSSO	20	-	180 180 240	5
N19 COLLA	20	-	300 300 300	5

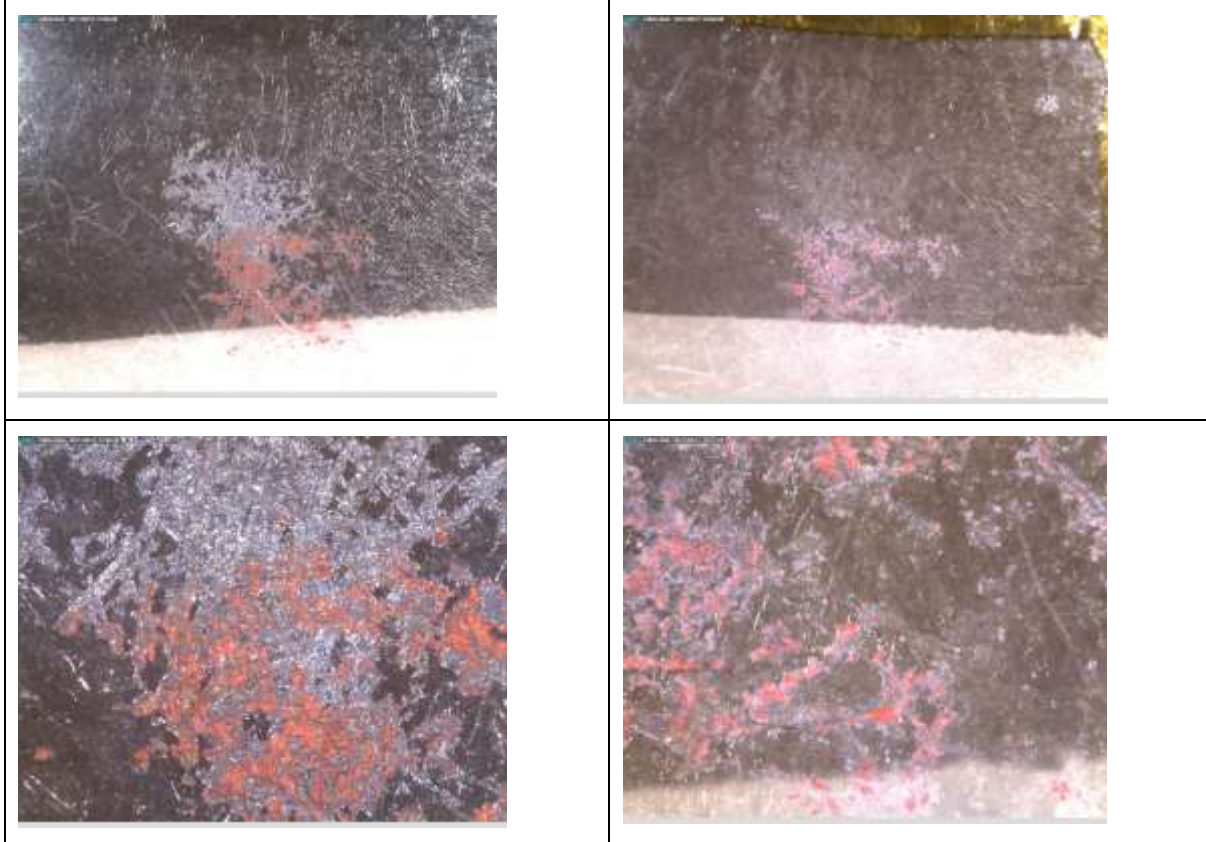
I cicli di trattamento sono stati monitorati progressivamente con microscopio ottico a contatto, di modo da avere informazioni sull'azione abrasiva del plasma sulla superficie.

Tabella 11 Immagini ottenute con microscopio ottico a contatto del campione N17

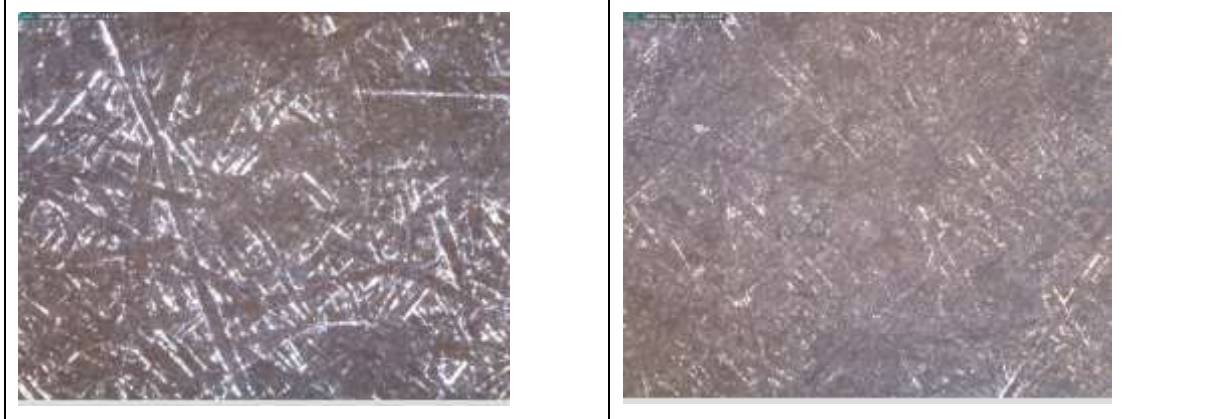
Prima del trattamento	Dopo il trattamento
N17 CARTA	
	



N17 ROSSO



N17 COLLA



Nel punto N17 CARTA dopo 10 minuti di trattamento la carta continua ad essere presente sul supporto, tuttavia si riscontra un miglioramento in quanto risulta meno adesa al negativo. I filamenti infatti risultano più liberi dalla colla e quindi più facilmente rimovibili.

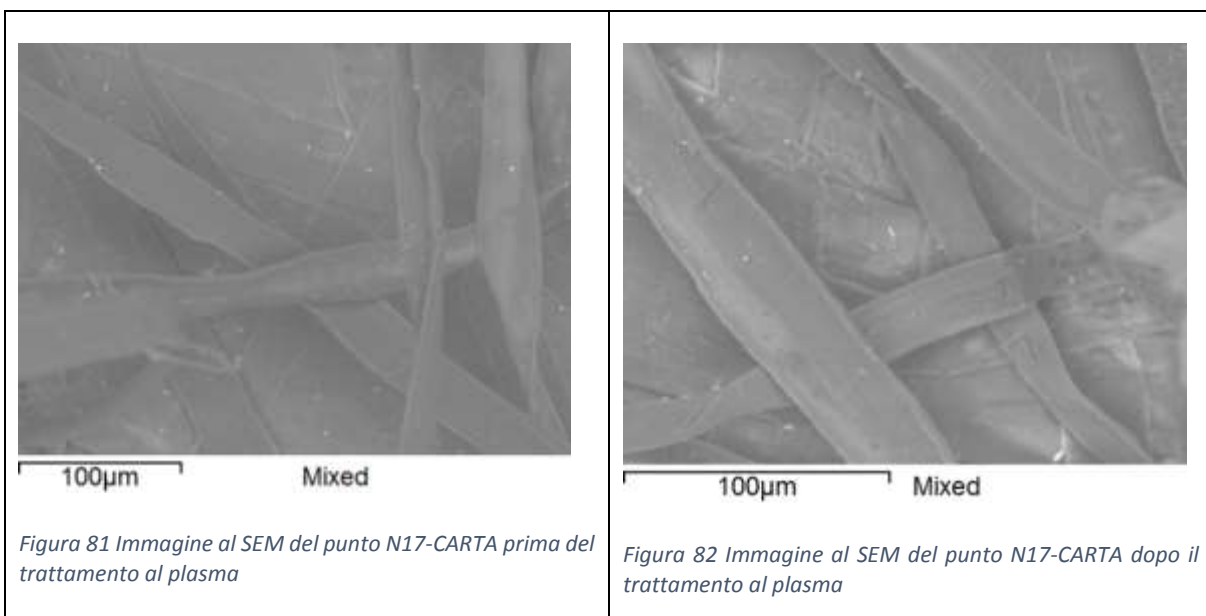
Per quanto concerne la macchia di colore rosso (N17 ROSSO), anche in questo caso, dopo un trattamento della durata totale di 10 minuti, si assiste a una netta diminuzione delle dimensioni. Parte del colore e del suo legante è stata rimossa dall'azione abrasiva del plasma ma non completamente.

La zona in cui è presente la sola colla è stata tratta per 15 minuti, e come si può vedere dalle immagini al microscopio ottico, si nota una rimozione quasi totale dello strato di colla presente sulla superficie.

Bisogna inoltre notare che in tutte le immagini, il supporto del negativo non viene intaccato dall'azione del plasma, ma si mantiene costante e inalterato. Questo è un fattore non trascurabile, in quanto questa capacità selettiva del plasma risulta molto importante nell'ambito dei beni culturali.

In seguito alle analisi svolte con microscopio ottico a contatto, è stata effettuata un'analisi SEM-EDX sulla stessa zona analizzata nei punti N17-CARTA e N17-COLLA, in modo da avere informazioni sull'eventuale variazione morfologica della superficie e sulla composizione elementare.

L'immagine al SEM della zona N17-CARTA (fig.82) si presenta simile a quella non trattata con il plasma (fig.81) in quanto sono sempre presenti i filamenti di carta sulla superficie, con la sola differenza che i filamenti presenti sullo sfondo dell'immagine, ossia quelli completamente adesi alla superficie, ora risultano più sollevati e in rilievo rispetto a prima. Questo è probabilmente giustificabile dal fatto che con il plasma si è riusciti a diminuire l'adesione della carta eliminando strati di colla.



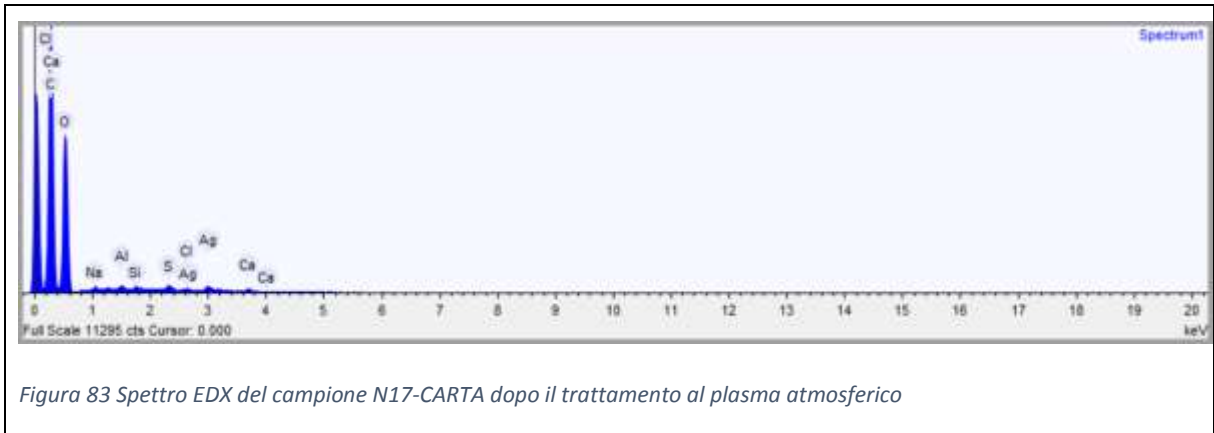
Mettendo a confronto le percentuali degli elementi prima e dopo il trattamento si nota che tutti quegli elementi legati alle impurità e all'interazione con l'ambiente (Al, S, Ca, Cl) diminuiscono, in quanto probabilmente l'azione del plasma riesce a rimuovere i depositi superficiali.

La percentuale di carbonio e ossigeno legata alla carta rimane pressoché inalterata, in quanto è legata ai filamenti di carta che continuano a permanere sulla superficie.

Infine la percentuale di argenti rimane bassa sempre per la presenza della seconda pellicola trasparente che copre l'emulsione.

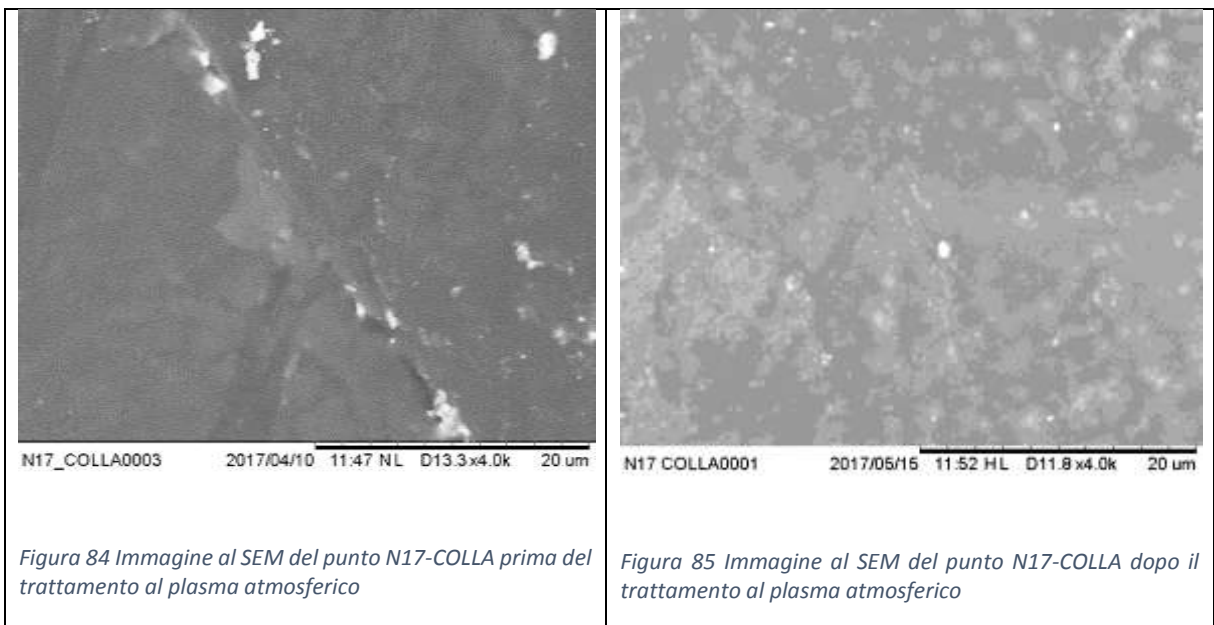
Tabella 12 Percentuale degli elementi presenti nel punto N17-CARTA

Punti	% Atomica degli elementi							
	C	O	Na	Al	S	Ca	Cl	Ag
N17-CARTA pre trattamento	56.901	42.316	0.124	0.130	0.215	0.075	0.059	0.179
N17-CARTA post trattamento	57.268	42.038	0.157	0.091	0.145	0.073	0.047	0.113



Dall'immagine al SEM del punto N17-COLLA dopo il trattamento al plasma si può notare la presenza di residui di colla sulla superficie del negativo, tuttavia si riscontra una diminuzione della dimensione delle macchie che risultano più frammentate rispetto al campione non trattato.

In questo caso è possibile individuare anche i cristalli d'argento presenti sotto la pellicola trasparente, che in precedenza erano offuscati dal deposito di colla.



Lo spettro EDX del campione trattato rileva, anche in questo caso, la diminuzione della percentuale degli elementi quali Mg, Al, S, Ca, Cl che solitamente sono legati all'interazione e al degrado con l'ambiente esterno. Si tratta infatti di composti non presenti nel negativo, ma che si depositano sulla superficie nel corso del tempo in quanto essa è esposta all'aria e alla polvere.

L'elevata percentuale di carbonio, che rimane costante, conferma la presenza del deposito di colla anche se visivamente lo spessore dello strato sembra diminuito.

Tabella 13 Percentuale degli elementi nel punto N17-COLLA dopo il trattamento con il plasma atmosferico

Punti	% Atomica degli elementi							
	C	O	Mg	Al	S	Ca	Cl	Ag
N17-COLLA pre trattamento	72.438	26.071	0.107	0.112	0.328	0.243	0.130	0.571
N17-COLLA post trattamento	72.463	25.793	0.099	-	0.234	0.098	0.122	0.570



Figura 86 Spettro EDX del punto N17-COLLA dopo il trattamento con il plasma atmosferico

### Trattamento al plasma della lastra L13

Il negativo su lastra in vetro L13 è stato impiegato nella sperimentazione con il plasma in quanto presenta diverse forme di degrado. Come già descritto nel paragrafo 5.1.5 esso presenta innanzitutto uno specchio d'argento diffuso nella quasi totalità della superficie; inoltre sono presenti macchie circolari raggruppate in alcune zone circoscritte della superficie che non risultano fluorescenti e infine residui di carta adesi alla superficie.

Con il trattamento al plasma si è quindi cercato di trattare tutte queste diverse tipologie di degrado, cercando di capire che effetto abbia il plasma su una superficie e un supporto diverso rispetto ai negativi precedentemente analizzati.



Come già accennato in precedenza, a causa delle grandi dimensioni di questo negativo, non è stato possibile svolgere analisi SEM-EDX, ci si è quindi basati su un'analisi visiva e morfologica della superficie attraverso l'utilizzo della microscopia ottica.

Si è scelto di trattare in particolare tre zone del retro del negativo (lato emulsione): la zona dell'angolo in alto a sinistra (L13 A-SX) della grandezza di 2x1 cm, in cui era presente principalmente lo specchio d'argento e qualche piccolo residuo di carta; la zona più a sinistra, definita L13 A-DX delle dimensioni di un quadrato 5x5 cm in cui si è riscontrata la presenza delle macchie circolari e infine L13 CARTA in basso a destra che presenta un deposito superficiale di carta.



*Figura 87 Punti analizzati con SEM-EDX*

Non avendo potuto sperimentare il trattamento al plasma su un precedente campione e non essendoci riferimenti in letteratura, si è deciso utilizzare gli stessi parametri impiegati nei negativi su pellicola trasparente. È stata quindi impostato l'intervento ad una radiofrequenza bassa, tra i 15 e i 20 Watt, impiegando come gas solamente argon nei casi della L13 A-DX e L13 CARTA, e invece di aggiungere una percentuale di idrogeno dello 0,1% nel trattamento L13 A-SX.

La distanza della torcia dalla superficie trattata è di 0,5 cm ed è stata mantenuta costante in tutti i trattamenti effettuati.

Infine si è deciso di variare la durata dei trattamenti al plasma, partendo da tempi molto ridotti (10 sec.) fino ad arrivare a 4 minuti.

*Tabella 14 Parametri utilizzati durante il trattamento al plasma del campione L13*

Campione	RF(W)	%H <sub>2</sub>	t(sec.)	d(mm)
L13 A-SX	20	0.1	10	5
L13 A-DX	15	-	240	5
L13 CARTA	20	-	10 20	5

Le osservazioni fatte con il microscopio ottico a contatto nella zona L13 A-SX prima del trattamento, evidenzia la presenza di una colorazione grigia-argentea della superficie probabilmente attribuibile allo specchio d'argento. Infatti in alcune zone più centrali della lastra la colorazione dell'emulsione è più scura e riflette meno la luce.

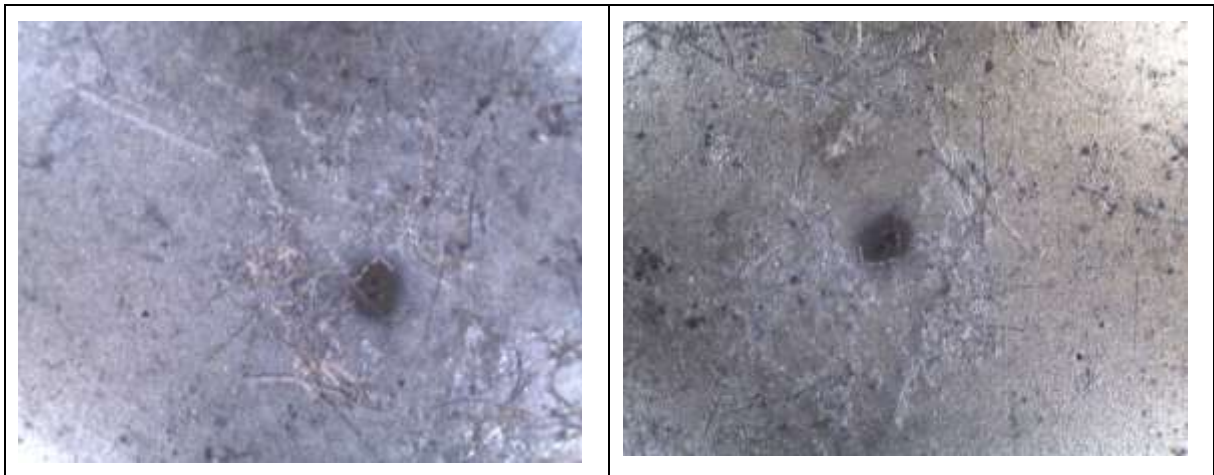
Inoltre si riscontrano inoltre piccole lacune nell'emulsione e sono presenti frammenti di carta adesi.

Dopo 10 sec. di trattamento al plasma, la superficie assume una colorazione più calda, tendente al giallo e i residui di carta rimangono presenti. Questo fenomeno dell'ingiallimento si era già riscontrato nel campione N19, dove si era poi rilevata un'elevata presenza di ossigeno grazie all'analisi SEM-EDX.

Anche nella zona L13 CARTA i residui di carta continuano ad essere presenti anche dopo il trattamento, inoltre si riscontra l'ingiallimento dei cristalli in superficie.

*Tabella 15 Immagini fatte con microscopio ottico a contatto del negativo L13*

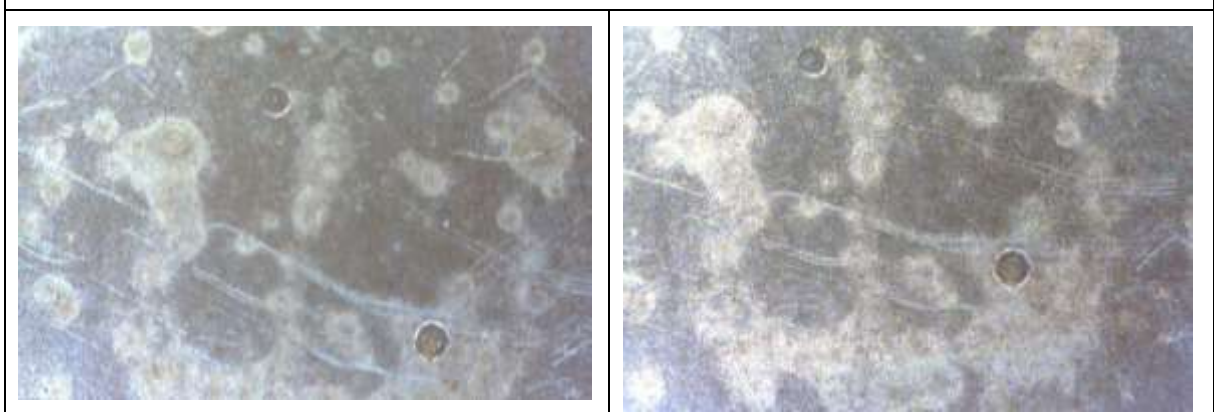
Prima del trattamento	Dopo il trattamento
L13 A-SX	



L13 CARTA



L13 A-DX

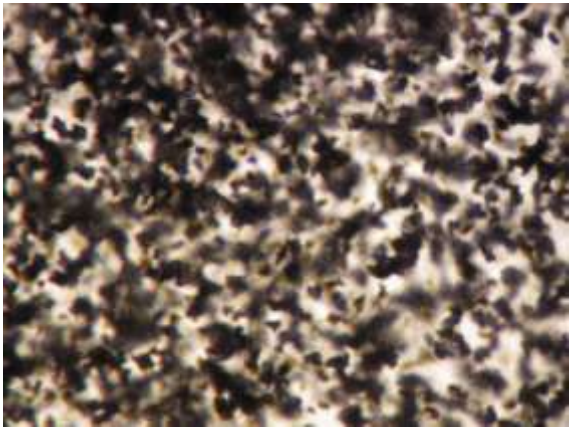
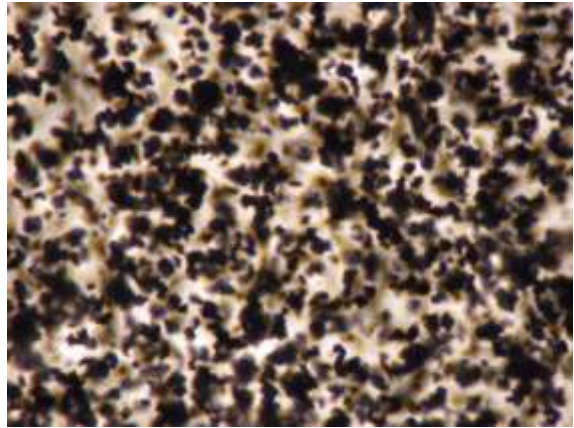
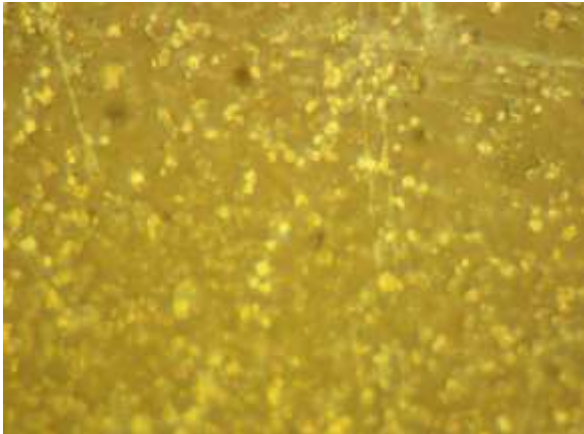
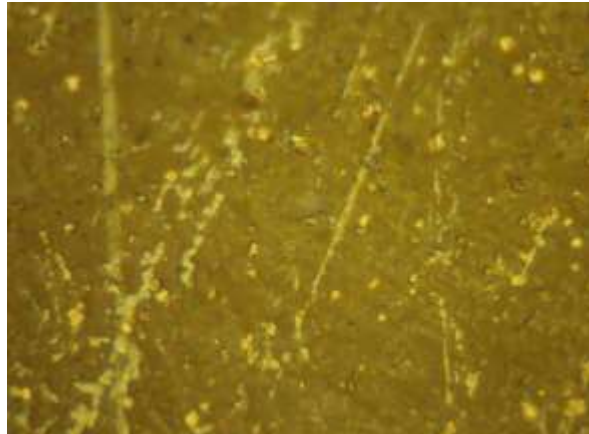


Nel campione L13 A-DX la superficie si presenta a macchie di colore più chiaro rispetto al resto dell'emulsione e anche in questo caso il trattamento al plasma induce un lieve ingiallimento della superficie.

In questo caso è stata svolta anche un'osservazione con microscopio ottico Leika DM LM (Tab.16), per avere un maggiore ingrandimento e poter valutare la variazione morfologica della superficie trattata.

L'emulsione non sembra variare in seguito al trattamento al plasma, in quanto la distribuzione e la grandezza dei cristalli d'argento rimane invariata. Anche la superficie, osservabile grazie alle foto in luce riflessa, risulta alquanto invariata; possiamo solo notare una minore rugosità.

*Tabella 16 Ingrandimenti svolti con microscopio ottico Leika DM LM, ingrandimento 1000x, in luce trasmessa e riflessa*

Prima del trattamento	Dopo il trattamento
	
	

## 6. Conclusioni

Lo studio condotto in questa tesi di laurea è stato indirizzato verso la conoscenza della composizione dei negativi fotografici, in particolare da quelli composti da lastre di vetro e pellicole trasparenti. Esso è stato svolto impiegando tecniche di indagine non invasive nei confronti dei campioni, impiegando la microscopia ottica, osservazioni in luce visibile e UV, spettroscopia ATR, microscopia elettronica SEM-EDX.

In alcuni casi le analisi svolte ci hanno permesso di ottenere una conoscenza completa dei manufatti, come nel caso dei negativi su lastra di vetro, che ci hanno permesso di escludere la presenza di leganti come l'albumina e il collodio e di arrivare alla conclusione che si trattasse di una lastra in vetro alla gelatina.

Le analisi svolte sulle pellicole trasparenti invece non ci hanno fornito informazioni al riguardo del supporto, in quanto uno strato di gelatina posto sul fronte e sul retro dei campioni ci ha impedito la sua leggibilità. Si sono quindi ottenute informazioni solo sul legante presente all'interno dell'emulsione fotografica, ovvero sulla gelatina.

Oltre alla composizione sono state individuate anche le tipologie di degrado che erano presenti nei campioni.

La presenza di degrado di tipo chimico in particolare dovuta allo specchio di argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) si è riscontrata in tutti i negativi analizzati, inoltre la presenza di attività biologica è stata riscontrata in buona parte del materiale ad eccezione delle due diapositive a colori (F9, F10), della lastra L12 e dei trasparenti N18 e N19.

Per quanto riguarda il degrado fisico, le buste in carta in cui erano contenuti i campioni hanno lasciato evidenti residui sulla superficie dei negativi. In particolare si tratta di tracce di colla, di amido nella maggior parte dei casi, e residui di carta adesi alla superficie.

I supporti dei negativi si presentavano in buone condizioni conservative e l'emulsione fotografica ben adesa ad essi, anche se sono presenti delle piccole lacune dell'emulsione e qualche graffio superficiale. Solo in unico caso l'emulsione fotografica presentava problemi di aderenza al supporto, trattasi della lastra L15 in cui l'angolo inferiore è completamente sollevato dal supporto.

Infine in questo studio è stato svolto un tentativo di pulitura dei negativi alternativo a quelli che prevedono l'utilizzo di reagenti chimici. È stata quindi svolta una sperimentazione con il plasma atmosferico a bassa temperatura sviluppato da Nadir S.p.a, al fine di rimuovere lo specchio d'argento e i depositi superficiali presenti (colla, carta, colore) senza intaccare i supporti dei negativi e l'emulsione fotografica. La duplice azione del trattamento era quindi quella di impiegare un plasma riducente, impiegando una miscela di idrogeno/argon come gas, per rimuovere lo strato di solfuro d'argento dalla superficie e inoltre per rimuovere i depositi adesivi alla superficie quali colla, carta e elementi inquinanti impiegando solamente argon come gas per il plasma.

La sperimentazione è stata svolta su tre negativi: due pellicole trasparenti N19, N17 e su lastra in vetro L13. Per indagare l'effetto che questo trattamento ha avuto sulla superficie sono state effettuate analisi sulla morfologia e sulla composizione elementare dell'emulsione fotografica. In particolare è stata impiegata la microscopia ottica e la microscopia elettronica SEM-EDX prima e dopo il trattamento.

Dal confronto effettuato si può quindi affermare che il plasma non altera il supporto del negativo, sia esso vetro o pellicola trasparente; e non altera la distribuzione e la forma dei cristalli di bromuro d'argento all'interno dell'emulsione fotografica.

Tuttavia non è avvenuta l'azione riducente del plasma nei confronti dei depositi superficiali di solfuro d'argento in quanto si è assistito solamente ad una diminuzione della percentuale di zolfo non accompagnata da una riduzione dell'argento ad argento metallico.

Si può quindi affermare che il plasma ha avuto solamente una funzione di decontaminazione del negativo dagli inquinanti atmosferici (alluminio, magnesio e zolfo).

Per quanto concerne i depositi superficiale adesivi alla superficie, dopo il trattamento al plasma si è riscontrata una diminuzione delle dimensioni di queste sostanze sulla superficie, tuttavia non sufficiente ad eliminarli completamente.

Si può quindi concludere che il trattamento al plasma sia in grado di svolgere un'azione decontaminante e che sia in grado di ridurre i residui superficiali presenti nei negativi fotografici, ma che in questo caso l'azione riducente non sia avvenuta.



## 8. Bibliografia

- Abruschi, C., Martin-Gonzalez, A., Del Amo, A., Catalina, F., Collado, J., & Platas, G. (2005). Isolation and identification of bacteria and fungi from cinematographic films. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58-68.
- Abrusci, C., Marquina, D., Del Amo, A., & Catalina, F. (2007). Biodegradation of cinematographic gelatin emulsion by bacteria and filamentous fungi using indirect impedance technique. *International biodeterioration & biodegradation*, 137-143.
- Abrusci, C., Martin-Gonzalez, A., Del Amo, A., Corrales, T., & Catalina, F. (2004). Biodegradation of type-B gelatine by bacteria isolated from cinematographic films. A viscometric study. *Polymer degradation and stability*, 283-291.
- Awaja, F., & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 1453-1477.
- Bajac, Q. (2011). *Dopo la fotografia. Dall'immagine analogica alla rivoluzione digitale*. Roma: Contrasto due.
- Baldwin, G. (1991). *Looking at Photographs. A Guide to Technical Terms*. Malibu-London: The J.Paul Getty Museum Press in association with British Museum Press.
- Barger, M., Smith, D., & White, W. (1989). Characterization of corrosion products on old protective glass, especially daguerreotype cover glasses. *Journal of Material Science*, 1343-1356.
- Bereijo, A. (2004). The conservation and preservation of film and magnetic materials: film materials. *Library Review*, 323-331.
- Berselli, S., & Gasparini, L. (2000). *L'archivio fotografico. Manuale per la conservazione e la gestione della fotografia antica e moderna*. Bologna: Zanichelli editore.
- Boselli, M., Chiavari, C., Colombo, V., Gherardi, V., Martini, C., & Rotundo, F. (2017). Atmospheric pressure non-equilibrium plasma cleaning of 19th century daguerreotypes. *Plasma Processes and Polymer*.
- Bosnir, J., Puntaric, D., Galic, A., Skes, I., T., D., Klaric, M., . . . Šmit, Z. (2007). Migration of Phthalates from Plastic Containers into Soft Drinks and Mineral Water. *Food Technology & Biotechnology*, 91-95.
- Bussiere, P.-O., Gardette, J.-L., & Therias, S. (2014). Photodegradation of celluloid used in museum artifacts. *Polymer degradation and stability*, 246-254.
- Carroll, B. H., Higgins, G. C., & James, T. H. (1980). *Introduction to photographic theory: the silver halite process*. New York: John Wiley & Sons.
- Corti, L., & Gioffredi Superbi, F. (1995). *Fotografia e Fotografie negli archivi e nelle fototeche*. Firenze: Regione Toscana - Giunta regionale.
- Delva, A. (2014/2015). *Diagnostica non invasiva su dagherrotipi americani ottocenteschi e sperimentazione di tecniche di pulitura mediante plasma atmosferico*. M. Sc. Thesis, Ca' Foscari.
- Duffin, G. (1966). *Photographic emulsion chemistry*. London: The Focal Press.



- Flemming, H. (2010). Biodeterioration of synthetic materials – A brief review. *Materials and corrosion*, 986-992.
- GAMMAGROUP. (2000). *The vinegar syndrome, an handbook. Prevention, remedies and the use of new technology*. Bologna: Gamma.
- Ioanid, E. G., Rusu, D., Popescu, C.-M., & Stoica, I. (2011). Surface changes upon high-frequency plasma treatment of heritage photographs. *Journal of Cultural Heritage*.
- Lilienfeld, S., & White, C. E. (1930). A study of the reaction between hydrogen sulfide and silver. *The Journal of the American chemical society*, 52 (3), pp.885-892.
- Littlejohn, D., Pethrick, R. A., & Ballany, J. M. (2013). Investigation of the degradation of cellulose acetate museum artefacts. *Polymer degradation and stability*, 416-424.
- Lu, X., Laroussi, M., & Puech, V. (2012). On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. *Plasma Sources Science and Technology*, Vol.21 (3), 034005.
- Maillard, J.-Y. (2002). Bacterial target sites for biocide action. *Journal of Applied Microbiology Symposium Supplement*, 16S–27S.
- Mariani, E. (1974). *Chimica applicata e industriale. Vol. II*. Torino: Unione Topografico-Editrice Torinese.
- Masetti Bitelli, L., & Vlahov, R. (1987). *La Fotografia. Tecniche di conservazione e problemi di restauro*. Bologna: edizioni analisi.
- Mees, C. E. (1942). *The theory of photographic process*. New York: The Macmillan Company.
- Mees, K., & James, T. (1966). *The theory of the photographic process*. New York: The macmillan company.
- Miles, F. D. (1955). *Cellulose nitrate. The physical chemistry of nitrocellulose, its formation and use*. London: Oliver and Boyd.
- Mott, N. F., & Gurney, R. (1948). *Electronic Processes in Ionic Crystals*. London: Oxford University press.
- Pickett, J. (2004). Reversible post-exposure yellowing of weathered polymers. *Polymer degradation and stability*, 681-687.
- Puls, J., Wilson, S. A., & Holter, D. (2011). Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 152-165.
- Rambaldi, D. C., Suryawanshi, C., Eng, C., & Preusser, F. D. (2014). Effect of thermal and photochemical degradation strategies on the deterioration of cellulose diacetate. *Polymer degradation and stability*, 237-245.
- Reilly, J. A. (1991). Celluloid objects: their chemistry and preservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 30, Number 2, pp.145-162.
- Residori, L. (2009). *Fotografie. Materiali fotografici, processi e tecniche, degradazione, analisi e diagnosi*. Padova: casa ed. il Prato .
- Richardson, E., Giachet, M., Schilling, M., & Learner, T. (2014). Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss. *Polymer degradation and stability*, 231-236.

- Sahyun, M. R. (1974). Mechanisms in Photographic Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 72-77 vol.51.
- Siliprandi, N. (1988). *Biochimica medica*. Padova: Piccin Nuova Libreria.
- UNEDI. (1980). *Enciclopedia Universale Unedi, vol. XIV*. Milano: Unedi.
- V. Falzacappa, E. (2011). Studio della rimozione mediante plasma atmosferico di prodotti polimerici di sintesi da superfici lapidee. M. Sc. Thesis, Ca' Foscari.
- Valverde, M. F. (2005). *Photographic Negatives. Nature and Evolution of Processes*. sponsored by the Andrew W. Mellon Foundation, George Eastman House, Image Permanence Institute.
- Webb, H. K., Arnott, J., Crawford, R. J., & Ivanova, E. P. (2013). Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate). *Polymers*, 1-18.
- Worden, E. C. (1911). *Nitrocellulose Industry. A compendium of the history, chemistry, manufacture, commercial application and analysis of nitrates, acetates and xanthates of cellulose as applied to the peaceful arts, with a chapter on gun cotton, smokeless powder and explosiv*. New York: D. Van Nostrand company.

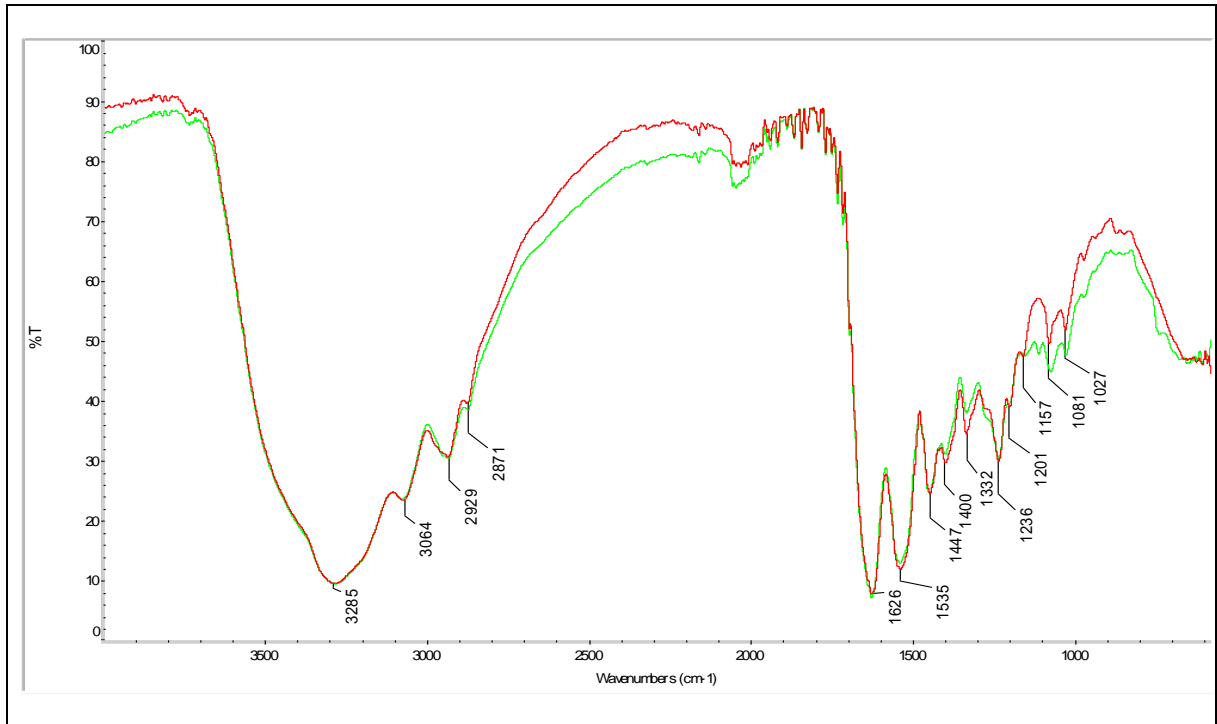
## Sitografia

- <http://www.getty.edu/art/collection/objects/33824/william-henry-fox-talbot-leaves-of-orchidea-british-april-1839/>
- <http://www.gettyimages.it/immagine/calotype?excludenudity=false&mediatype=photography&phrase=calotype&sort=mostpopular>
- <https://www.rijksmuseum.nl/nl/collectie/RP-F-F15048>
- <http://www.graphicsatlas.org/>
- <https://psap.library.illinois.edu/collection-id-guide/film>
- <http://www.irug.org>

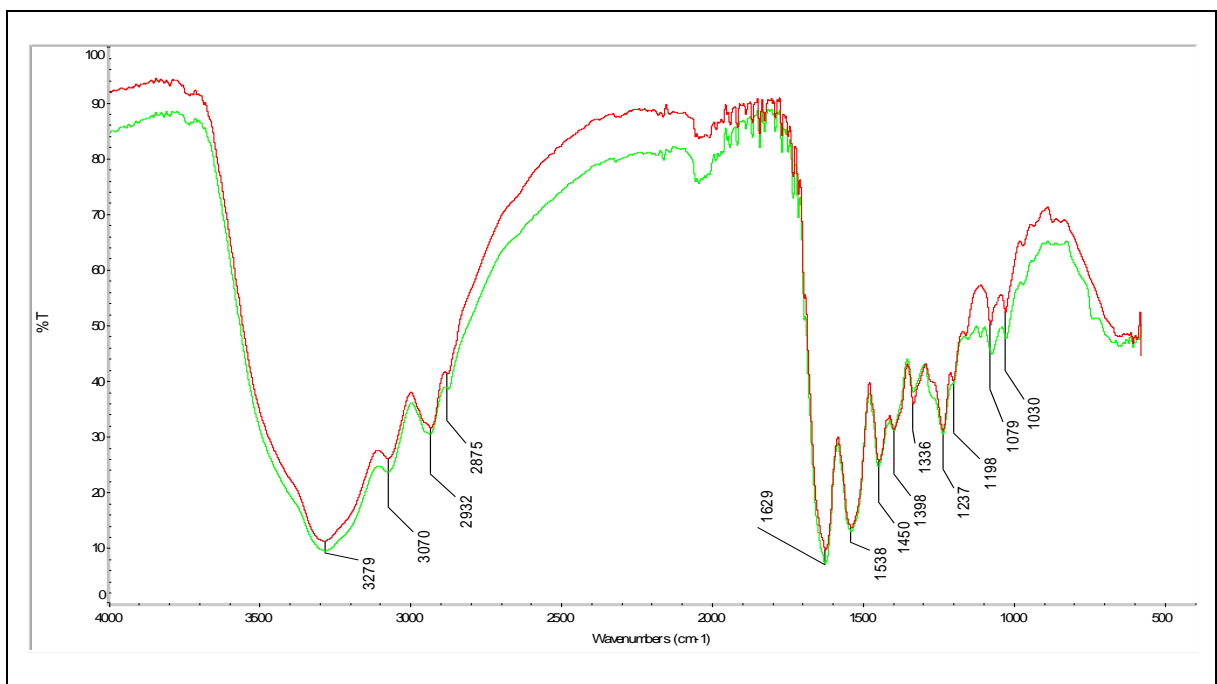
## 9. Appendice

*Spettri infrarossi in riflettanza totale attenuata (ATR) dei campioni.*

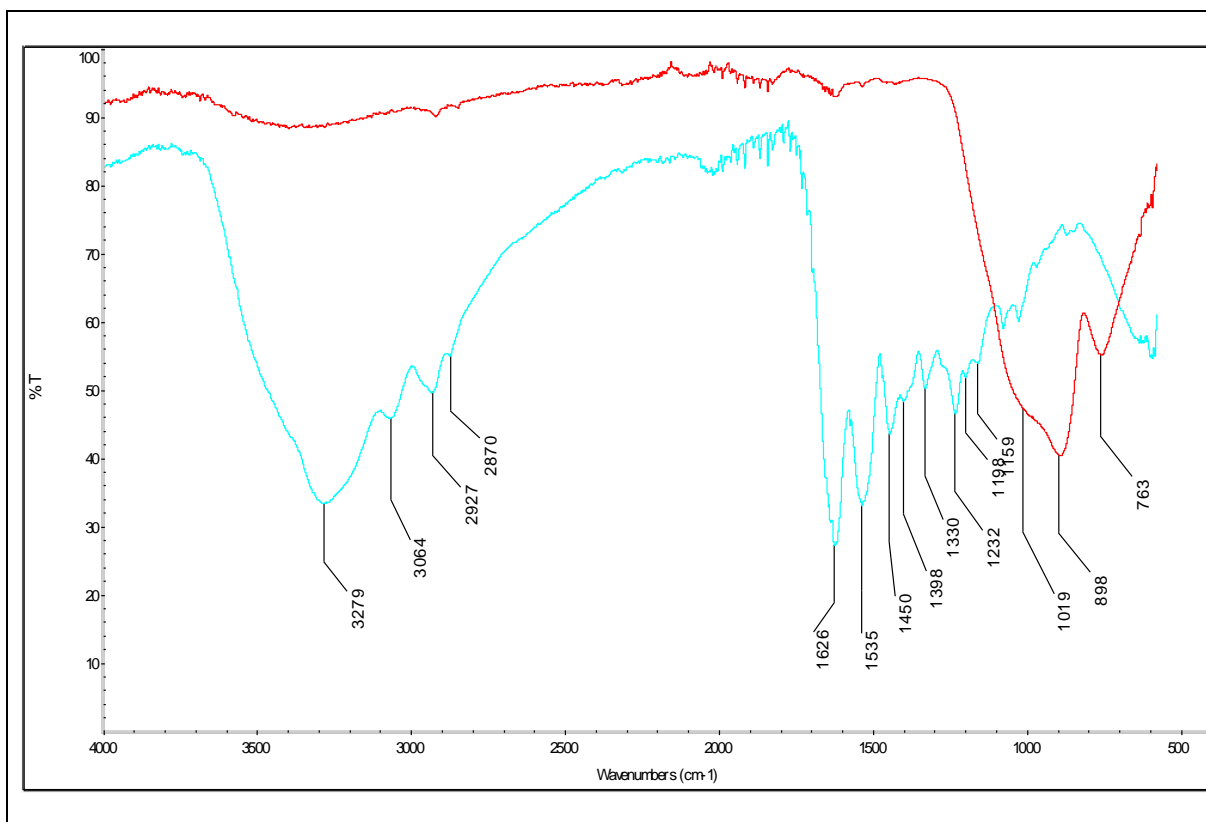
Campione **F9**: lato fronte color verde, lato retro (emulsione fotografica) color rosso



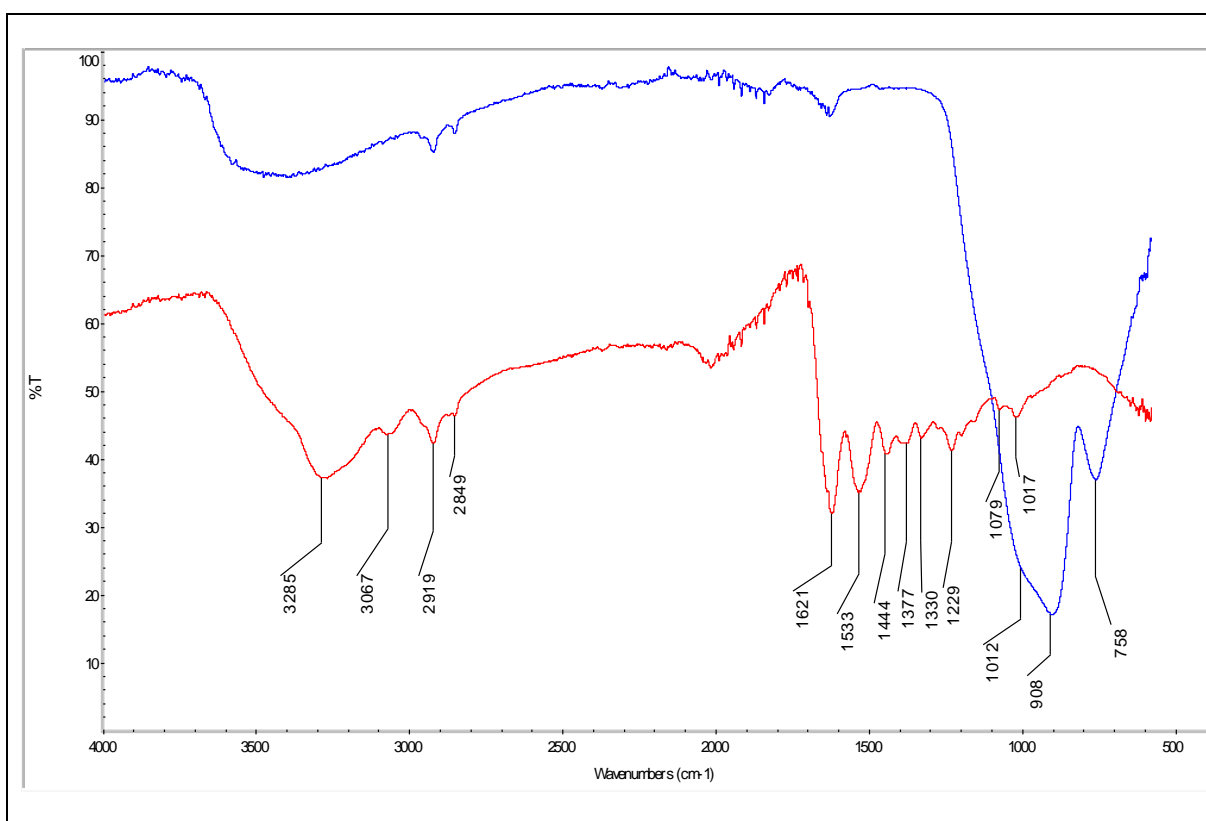
Campione **F10**: lato fronte color verde, lato retro (emulsione fotografica) color rosso



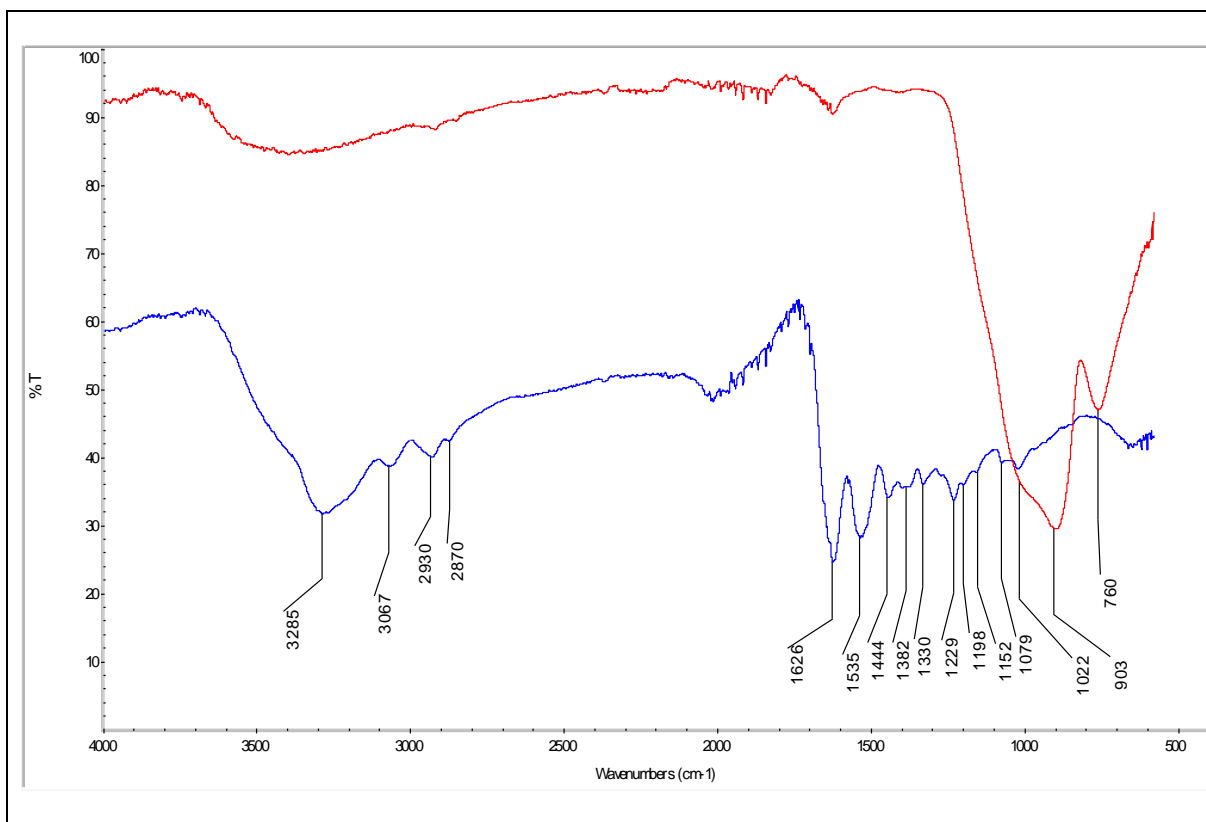
Campione L11: lato fronte color rosso, lato retro color azzurro



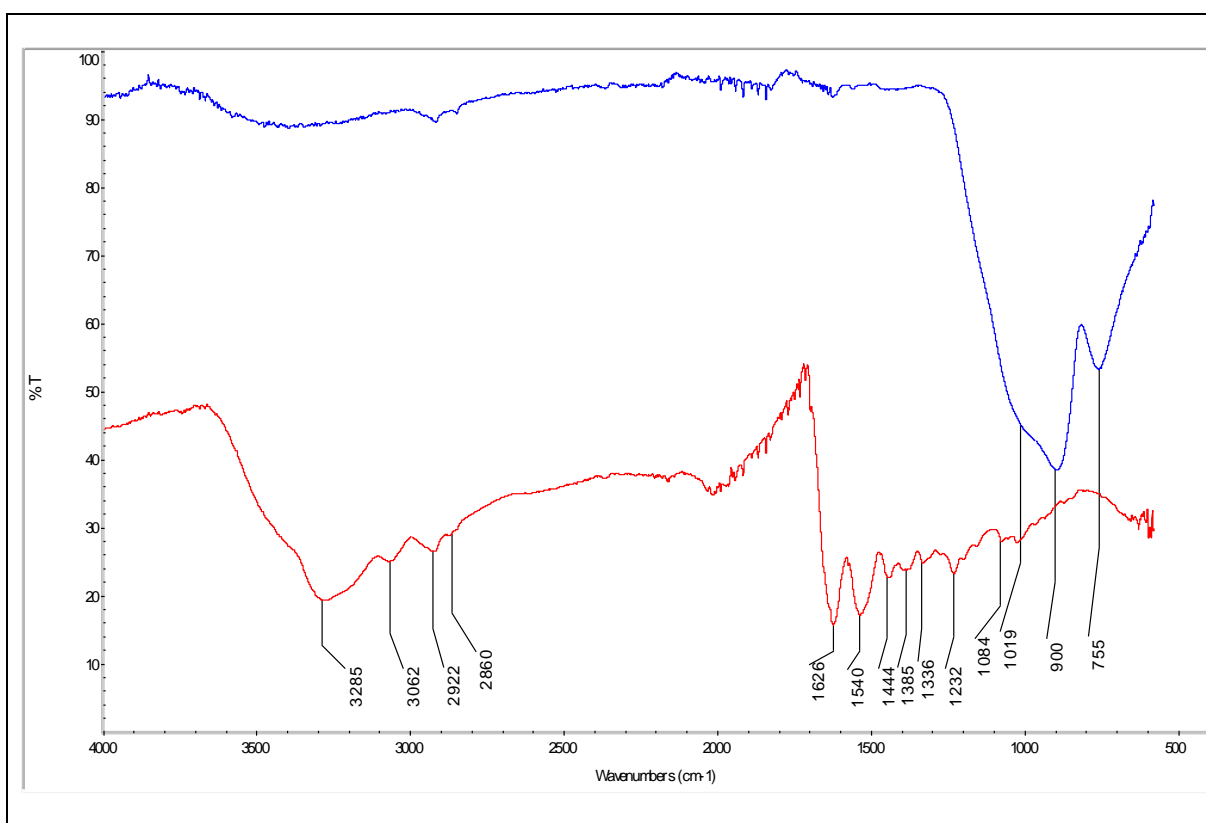
Campione L12: lato fronte color blu, lato retro color rosso



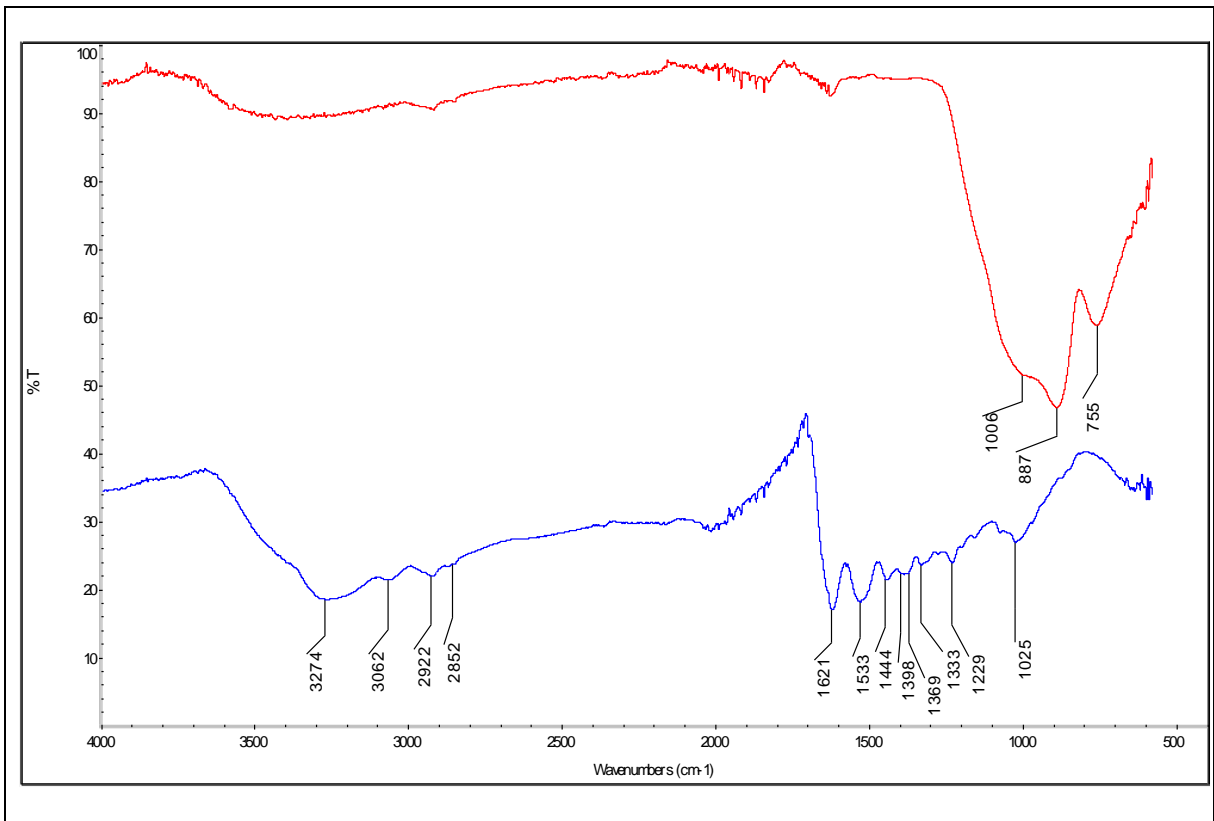
Campione L13: lato fronte color rosso, lato retro color blu



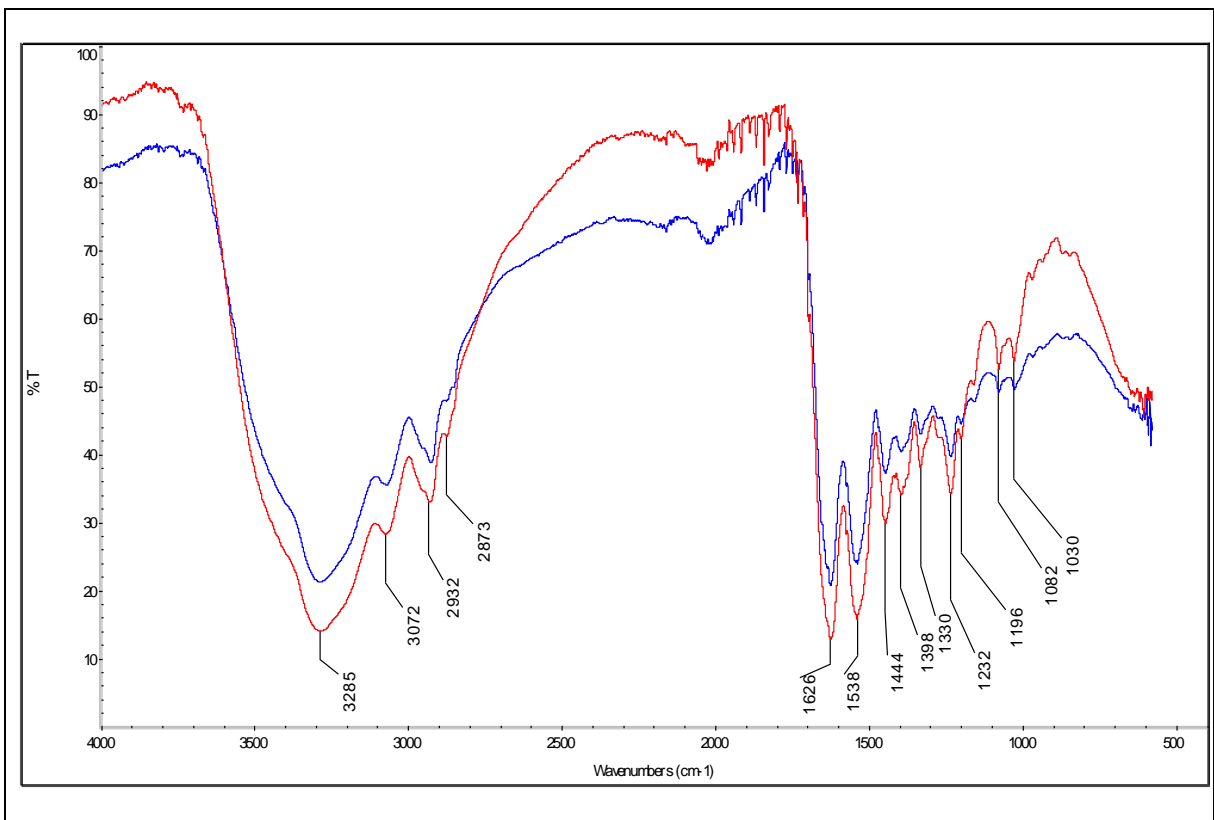
Campione L14: lato fronte color blu, lato retro color rosso



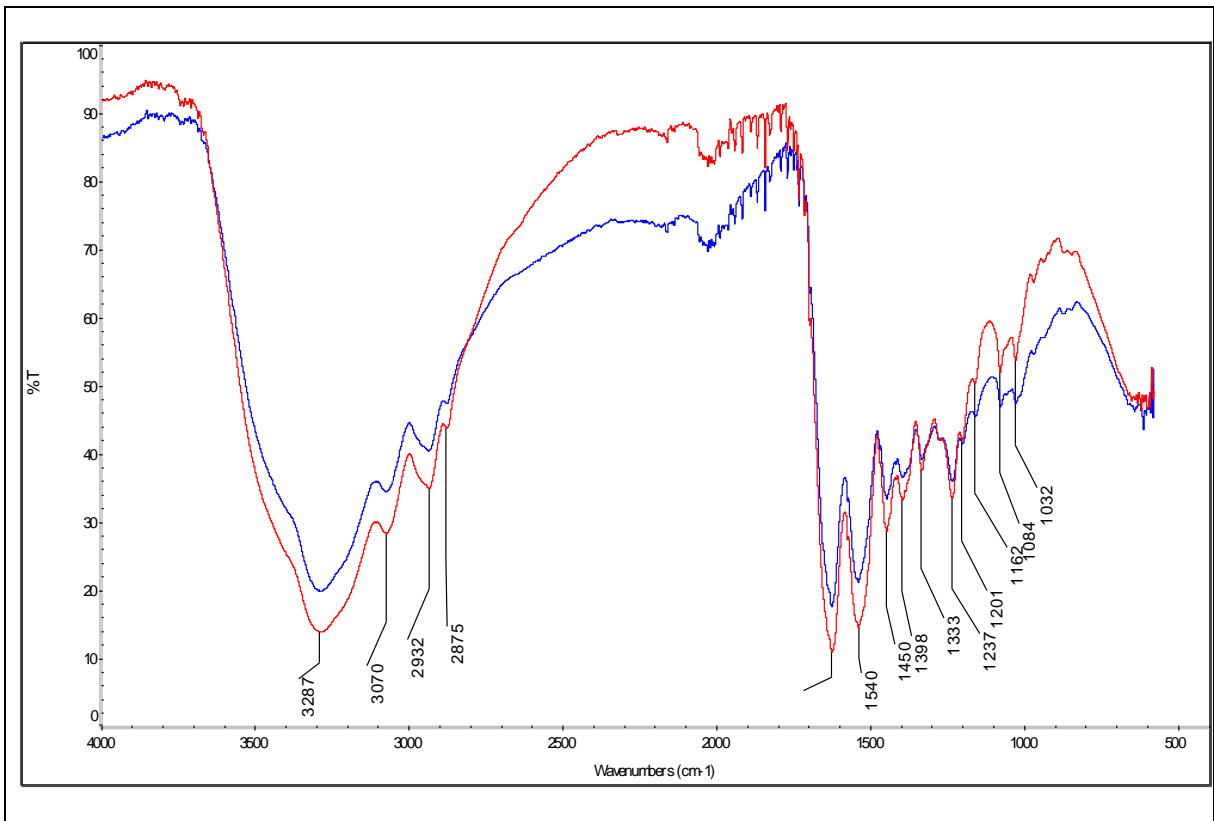
Campione **L15**: lato fronte color rosso, lato retro color blu



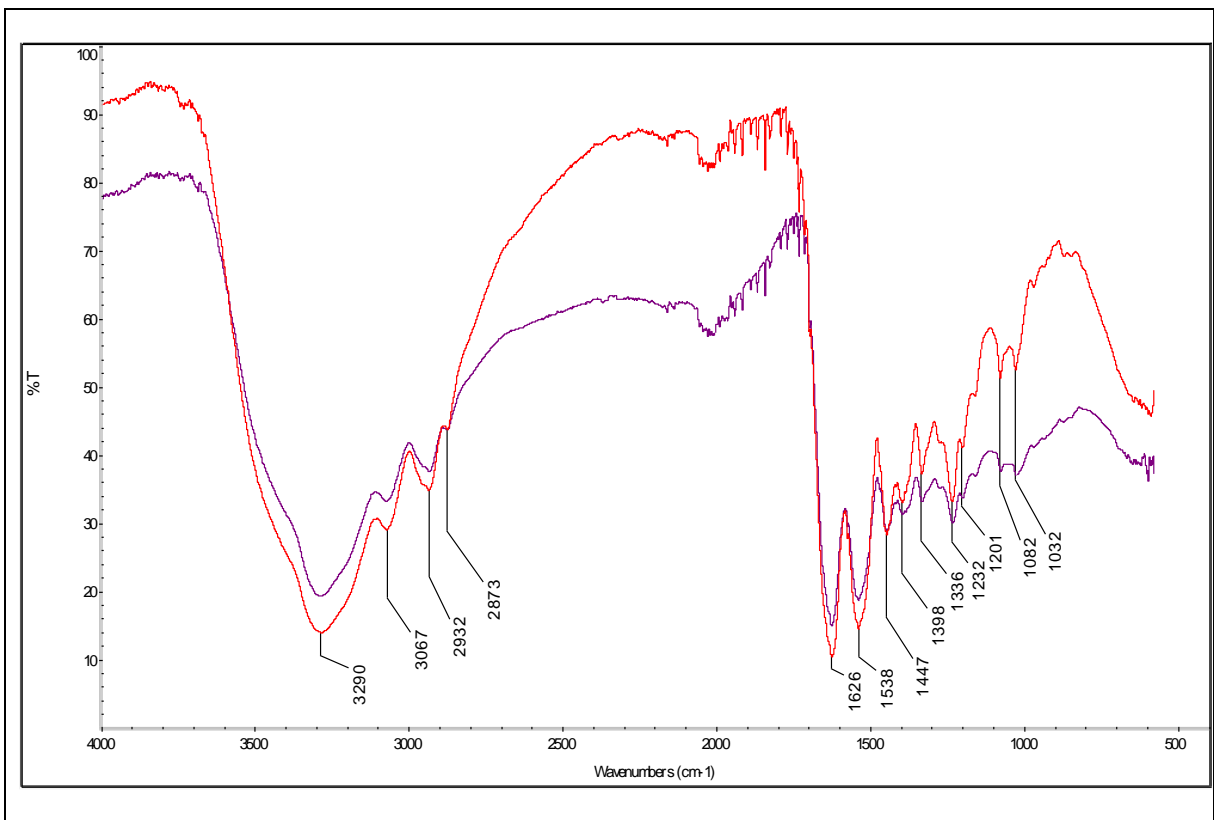
Campione **N16**: lato fronte color rosso, lato retro color blu



Campione N17: lato fronte color rosso, lato retro color blu



Campione N18: lato fronte color rosso, lato retro color viola





Campione **N19**: lato fronte color blu, lato retro color rosso

