



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in  
Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro  
Ordinamento DM 270/04

Tesi di Laurea  
Indagini chimico-analitiche su fotografie dei  
primi decenni del 1900 e sperimentazione  
del plasma atmosferico per la rimozione dello  
specchio d'argento.

**Relatore**

Ch. Prof. Paolo Ugo

**Correlatore**

Dott.ssa Giulia Gheno

**Laureanda**

Martina Borroni  
Matricola 845685

**Anno Accademico**

2016/2017

INTRODUZIONE .....	3
1 Scopo .....	3
2 Stampa fotografica su carta .....	4
2.1 Storia.....	4
2.2 Tecniche.....	10
2.2.1 Processo ad annerimento diretto (printing out paper – POP).....	11
Processo a sviluppo in bianco e nero (developing out paper – DOP).....	12
2.3 Degrado delle fotografie su carta.....	13
2.4 Lo specchio d’argento.....	16
PARTE SPERIMENTALE.....	18
3 Materiali e metodi.....	18
3.1 Origine e tipologia dei campioni.....	18
3.2 Tecniche analitiche .....	19
3.2.1 ATR-FTIR .....	19
3.2.2 Osservazione visuale e tramite microscopio digitale.....	19
3.2.3 SEM-EDX.....	20
3.2.4 XRF.....	20
3.2.5 Colorimetro .....	20
3.2.6 Glossmetro .....	21
3.2.7 Immunosensore elettrochimico per ovalbumina .....	22
3.2.8 Plasma atmosferico .....	25
4 Risultati e discussione .....	27
4.1 Schede tecniche dei campioni e analisi per caratterizzazione.....	27
4.1.1 Campioni C1 e C2 .....	27
4.1.2 Campione C3 .....	29
4.1.3 Campioni C4, C5 e C6 .....	31
4.1.4 Campione C7 .....	32
4.1.5 Campioni C8, C10, C11, C12, C13, C14, CE1 e CE2 .....	34
4.1.6 Campioni C9 e C15 .....	39
4.1.7 Campioni POP1 e POP2 .....	41
4.1.8 Campioni A1 e A2 .....	44
4.2 Sperimentazione immunosensore elettrochimico.....	46

4.3	Trattamento con il plasma atmosferico .....	48
5	Conclusioni .....	54
6	Bibliografia .....	55
	Appendice 1.....	57

## INTRODUZIONE

A causa dell'avvento ed espansione della fotografia digitale, il procedimento fotografico analogico inteso come impressione-sviluppo-stampa è diventato un'espressione di nicchia. Ciononostante gli antichi metodi fotografici continuano ad essere applicati e perfezionati sia da appassionati che da professionisti per realizzare stampe fotografiche di alta qualità.

La fotografia nasce ufficialmente nel 1839 e la quantità di materiale realizzato in poco meno di due secoli è a dir poco enorme. Forse proprio per la sua abbondanza, la conservazione di questi manufatti viene in certi casi sottovalutata. La corretta conservazione dei materiali fotografici dovrebbe essere una priorità in quanto gli interventi di restauro sono particolarmente delicati e non sempre possibili.

Studiando questo tipo di espressione culturale, appare subito chiaro quanto non sia per niente univoca. Le tecniche di sviluppo e di stampa più diffuse e più note sono solo la "punta dell'iceberg". Sono state sperimentate centinaia di tecniche e migliaia di varianti; ogni fotografo, amatoriale o professionista, tenta, prova, inventa qualcosa di diverso. Si tratta di sensibilità e accortezze che si acquistano con l'esperienza e la pratica. Ecco perché ognuno può creare qualcosa di unico e molto personale. Anche l'aspetto tecnico-scientifico fa parte dell'abilità dell'artista nel creare un'opera d'arte. Come il pittore sa come usare un pennello e mescolare i colori, un fotografo sa come esporre e sviluppare le sue fotografie.

La conoscenza dei materiali e delle reazioni chimiche tra essi, è condizione necessaria per ottenere una buona stampa fotografica.

### 1 Scopo

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di caratterizzare un materiale poco studiato, le antiche tecniche fotografiche su carta, e sperimentare su di esso una tecnica all'avanguardia nel campo del restauro e della conservazione: il plasma atmosferico.

Per riuscire a comprendere il metodo di realizzazione di una fotografia è necessario sfruttare diverse tecniche analitiche. Questo perché i procedimenti di realizzazione di un positivo sono molti e possono essere personalizzati da ogni singolo fotografo.

La seconda parte dello studio si è soffermata su un particolare tipo di degrado chiamato *specchio d'argento*. L'idea di sperimentare la pulitura con plasma atmosferico sulla superficie ossidata dello specchio d'argento prende spunto dalla sperimentazione su dagherrotipi della dott.ssa Alice Delva, la quale ha ottenuto risultati molto positivi (Delva, 2015). Nel suo caso, il plasma è

stato settato in modo da produrre una fiamma riducente che ha agito sulle zone ossidate riportandole quasi completamente allo stato originario. Il plasma ha agito come riducente sugli atomi di argento ossidato, riportandolo allo stato di argento metallico.

## 2 Stampa fotografica su carta

### 2.1 Storia

La scoperta della fotografia non è imputabile ad un'unica persona ma a molteplici, che nel tempo hanno apportato continue innovazioni. Il percorso per riuscire ad ottenere un'immagine stabile su carta è stato lungo ed è necessario considerare le prime scoperte chimiche in questo ambito. Nel 1727 lo scienziato tedesco **Johann Heinrich Schultze** osservò per la prima volta il fenomeno di sensibilizzazione dei **sali d'argento** esposti alla luce. Egli scoprì che gli alogenuri d'argento, cloruro, bromuro e ioduro, rendevano possibile la formazione di un'immagine su un supporto. Essi subivano un cambiamento cromatico se venivano investiti da un raggio luminoso mentre rimanevano inalterati nelle aree rimaste in ombra. Ancora non si aveva una grande padronanza riguardo le reazioni ed i composti implicati ma l'articolo pubblicato da Schultze, *"Lo Scotophorus scoperto invece del Phosphorus, ovvero un Esperimento importante dell'azione dei raggi solari"*, fece ben presto il giro di tutta l'Europa (Newhall, 1982). Sul finire del XVIII secolo, cresceva in maniera considerevole la domanda di ritratti da parte della borghesia nascente. Ciò stimolò la ricerca di un metodo per fissare le immagini delle camere oscure, strumento utilizzato solo da chi aveva abilità artistiche. L'inglese **Thomas Wedgwood**, figlio di un famoso ceramista, conosceva le camere oscure usate dal padre per decorare il vasellame e la fotosensibilità dei sali d'argento. Iniziò così i primi esperimenti poco prima del 1800: egli sensibilizzava carta o cuoio bianco con nitrato d'argento, li poneva a contatto con oggetti piatti o disegni traslucidi e li esponeva alla luce. Riusciva così ad ottenere immagini negative. Tuttavia non riuscì mai a trovare il modo per desensibilizzare la carta o il cuoio per impedire che si scurisse completamente.

**Joseph-Nicéphore Niepce** (1765-1833), inventore francese, fece esperimenti con la camera oscura negli anni 20 dell'ottocento. Niepce chiamò il procedimento che mise a punto *eliografia*: facendo esperimenti su lastre di ghisa per incisioni, aveva scoperto che il bitume di Giudea se esposto alla luce diventa insolubile al suo naturale solvente, l'olio di lavanda. Dalla lastra veniva rimosso il bitume dalle aree non esposte e l'immagine era impressa mediante i processi di corrosione caratteristici dell'acquaforte. Ottenne buoni risultati riproducendo immagini che poteva mettere a contatto diretto con la lastra, ma provò anche a fissare le immagini della camera oscura. Il metodo non ebbe molto successo poiché l'esposizione durava ore e la diversa

angolazione della luce scomponeva le immagini. La sua eliografia del 1827 “Veduta dalla finestra a Le Gras” (Figura 1) viene considerata la prima fotografia della storia e fu ottenuta con otto ore di esposizione.



Figura 1. Eliografia, Nicéphore Niépce, “Veduta dalla finestra a Les Gras”, wikipedia.org.

Niepce incontrò a Parigi un altro sperimentatore, il pittore **Louis-Jacques-Mandé Daguerre**. Egli sfruttava la camera oscura per creare enormi scenografie teatrali. I due si trovarono a dibattere a lungo sui possibili metodi per fissare le immagini e decisero di registrare un accordo societario per proseguire insieme gli esperimenti. Niepce morì prima di ottenere nuovi risultati, a cui invece arrivò Daguerre. Egli sensibilizzò una placca di rame ricoperta da uno strato d’argento, sulla quale si forma un’immagine che è allo stesso tempo negativa e positiva, in base all’inclinazione con cui la si osserva (Lavédrine, 2009). Gli diede il nome di *Daguerréotype*, dagherrotipo, ed il primo esempio pervenuto risale al 1837. La tecnica ebbe una diffusione mondiale grazie sia all’altissima qualità dell’immagine, sia al senso degli affari di Daguerre che iniziò a produrre un apposito kit certificato per la realizzazione di dagherrotipi, che chiunque poteva utilizzare.

Negli stessi anni in Inghilterra **William Henry Fox Talbot**, scienziato, aveva ottenuto buoni risultati con una tecnica diversa, impressionando la **carta**. Il primo passaggio prevedeva l’immersione di un foglio in una soluzione diluita di cloruro di sodio e la sua asciugatura, poi una successiva immersione in una soluzione di nitrato d’argento. La reazione di questi composti porta alla formazione del cloruro d’argento, un sale sensibile alla luce e insolubile in acqua. A questo punto mettendo un oggetto a contatto con il foglio, ed esponendolo al sole, le zone coperte dall’oggetto restavano chiare e quelle scoperte diventavano scure. Quindi lo sfondo diventava nero e l’oggetto impresso restava bianco: Talbot lo chiamò *shadowgraph* (sciadografia) o disegno fotogenico, quello che noi oggi chiamiamo negativo (Figura 2).

La parte critica del processo era riuscire a fissare l'immagine prima che si scurisse completamente. Egli riuscì nell'intento immergendo la carta in una soluzione ad elevata concentrazione di cloruro di sodio.

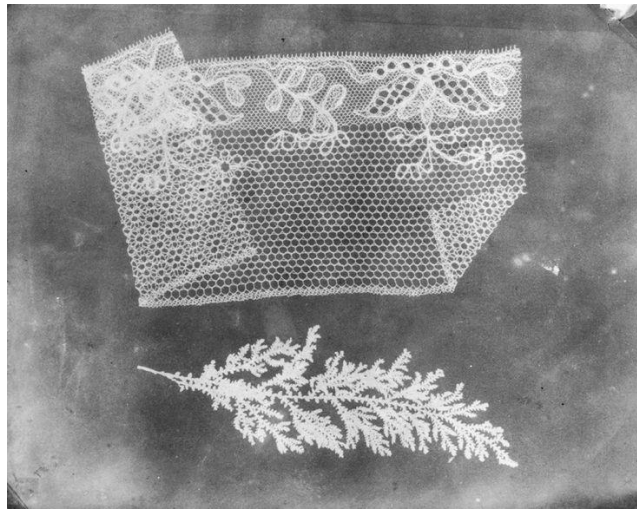


Figura 2. Sciadografia, Fox Talbot, gettyimage.com.

Egli si accorse che se creava dei negativi traslucidi, trattando la carta con la cera, poteva porli a contatto con un nuovo foglio sensibilizzato ed ottenere così un'immagine con le ombre invertite (positivo). La qualità dell'immagine ottenuta era inferiore rispetto al dagherrotipo ma non si trattava più di un esemplare unico e poteva essere riprodotta in serie. Nel frattempo, studiando la camera oscura e le lenti, riuscì a fissare le immagini da esse proiettate.

Una scoperta fondamentale che perfezionò il suo procedimento fu il fatto che non fosse necessario continuare l'esposizione fino alla formazione visibile dell'immagine, ma bastavano tempi molto inferiori e l'immagine poteva essere sviluppata attraverso trattamenti chimici. Si tratta dello sviluppo dell'*immagine latente*, principio che rimase alla base dei successivi processi fotografici. Una seconda scoperta fondamentale fu fatta da **Sir John F. W. Herschel** già nel 1819; egli aveva osservato che il *tiosolfato di sodio* ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) scioglieva i sali d'argento in modo da fissare l'immagine fotografica. Nel 1839 Talbot incontrò Herschel che lo informò della sua tecnica. Talbot da allora inserì questo passaggio nel suo procedimento e rese il tutto pubblico. All'epoca il composto veniva chiamato *iposolfito di sodio* ed il termine è rimasto comune ai fotografi fino ad oggi (hypo). Ad Herschel dobbiamo anche la coniazione dei termini *fotografia*, *positivo* e *negativo*.

Talbot diede al procedimento perfezionato il nome di *calotipo*, dal greco *καλός*, bello (Figura 3). Il calotipo e il dagherrotipo ebbero diffusione mondiale e regnarono incontrastati per circa un ventennio.



Figura 3. Calotipo negativo e positivo, Fox Talbot, Il pagliaio, gettyimage.it.

Nel 1847 Claude-Félix-Abel Niepce de Saint-Victor, nipote di Joseph-Nicéphore, aveva trovato un modo per usare un materiale trasparente per i negativi invece della carta cerata calotipica, ovvero il vetro. Per far aderire i sali d'argento alla superficie usò l'albume d'uovo ed ottenne risultati ottimi, con una nitidezza dell'immagine paragonabile al dagherrotipo. Tuttavia non fu molto utilizzato a causa della scarsa sensibilità e quindi dei lunghissimi tempi di esposizione.

Nel 1850 **Louis-Désiré Blanquart-Evrard**, proprietario di un laboratorio di stampa calotipica a Lille, inventò la *carta albuminata*. In questo caso l'albume veniva miscelato con bromuro di potassio, steso sulla carta e sensibilizzato con nitrato d'argento. Il foglio veniva poi messo a contatto con il negativo finché non si formava l'immagine. Si ottenevano immagini molto dettagliate ma la tecnica aveva problemi di labilità, infatti le zone più chiare dell'immagine positiva tendevano spesso a sbiadire. Rimase comunque una tecnica molto utilizzata fino al 1895. Esempi famosi sono quelli del veneziano Felice Beato che immortalò fotograficamente su albumina i suoi viaggi in oriente.

Quasi contemporaneamente, nel 1851, lo scultore inglese **Frederick Scott Archer**, scoprì un nuovo metodo efficace per sensibilizzare lastre di vetro per i negativi, mescolando i sali d'argento ad un altro legante, il *collodio*, ovvero nitrato di cellulosa. La tecnica aveva un'inconveniente a livello pratico: la lastra doveva essere esposta e sviluppata quando era ancora umida. I fotografi quindi dovettero munirsi di camere oscure portatili per poter fare foto all'esterno, lontano dallo studio. Tra il 1851 e il 1871, i negativi al collodio furono i più usati, abbinati alla stampa su carte all'albumina.

Per far fronte al problema della labilità della carta albuminata, fu necessario trovare un metodo che garantisse l'inalterabilità della fotografia. Nel 1856 fu indetto in Francia un concorso, il "Grand Prix", che metteva in palio due premi: uno per un procedimento di stampa fotografico duraturo ed uno per una tecnica che permettesse la riproduzione di fotografie con inchiostro



tipografico. Il vincitore di entrambi i premi fu Alohonse-Louis Poitevin, con le sue stampe al *carbone* e la tecnica fotolitografica oggi nota come *collotipia*. Ambedue i procedimenti si basavano sulla proprietà del bicromato di potassio di alterare la solubilità nell'acqua di colloidi come la gomma arabica, l'albume e la gelatina quando vengano esposti alla luce. Le stampe al carbone oltre ad avere il pregio di durare, presentavano una ricca gamma di toni.

I positivi diretti al collodio umido erano molto simili ai dagherrotipi e spopolarono negli Stati Uniti: gli ambrotipi, ovvero i negativi al collodio su lastra di vetro con l'aggiunta di uno sfondo nero con cui apparivano positivi, e i ferrotipi, una lastra di ferro con uno strato di vernice nera e lo strato superficiale di emulsione al collodio. Ciò che assestò il colpo di grazia al dagherrotipo fu la "Carte-de-visite" brevettata in Francia nel 1854 da André-Adolphe-Eugène Disderi.

Genovese di origini, emigrato a Parigi, riuscì a cogliere le esigenze del periodo ed i giusti mezzi per soddisfare tali esigenze. Inventò un vero e proprio formato, 10 x 6 cm: l'obiettivo utilizzato riusciva ad ottenere quattro esposizioni per lato, 8 fotografie in tutto. Le pose potevano essere differenti e si potevano ritagliare, costava poco e si diffuse in pochissimo tempo. In seguito a tale invenzione, nel 1860 furono lanciati sul mercato gli album, soprattutto quelli di famiglia, che divennero una vera e propria istituzione. Il successo di tale formato è facilmente intuibile grazie anche al consistente numero di carte-da-visite ed album che si sono conservati nel tempo e che possiamo ammirare come documenti d'epoca.

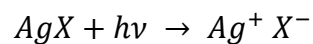
In seguito crebbe la richiesta di lastre che eliminassero la necessità di procedere allo sviluppo subito dopo l'esposizione. Nel 1871 il medico inglese **Richard Leach Maddox** sciolse la *gelatina* in acqua e aggiunse bromuro di cadmio e nitrato d'argento che reagendo formavano cristalli fotosensibili di bromuro d'argento. Ottenne così una dispersione nella quale i cristalli rimanevano sospesi nella gelatina, la quale veniva poi stesa sulla lastra di vetro e lasciata asciugare. Una volta asciutta, si conservava a lungo termine. Negli anni successivi venne poi perfezionata e si scoprì che la gelatina modifica la sensibilità dell'emulsione. Alcuni esperimenti sulla sensibilità vennero realizzati da V.C. Hurter e F. Driffield e sul procedimento di sviluppo. Dalla loro esperienza si tramanda la famosa frase "Creare un'immagine perfetta per mezzo della fotografia è un'arte; produrre un negativo tecnicamente perfetto è una scienza".

Negli anni 80 dell'800 si diffusero le *carte da stampa ad annerimento diretto (POP)* e le *carte da sviluppo (DOP) con emulsione*, al collodio o alla gelatina; venivano vendute già sensibilizzate e pronte all'uso. Una grande innovazione fu il metodo di stesura dell'emulsione sulla carta che avveniva "in bobina" tramite macchinari continui. Le carte ad annerimento diretto rimasero in voga fino agli anni 20 del novecento, mentre il procedimento dello sviluppo venne sempre più perfezionato e diventò la tecnica predominante fino ai giorni nostri.

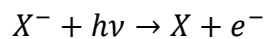
Le tecniche argentiche finora citate non sono le uniche che permettono di sfruttare la luce per creare immagini. Esistono altre sostanze fotosensibili che hanno portato alla scoperta di tecniche diverse. La cianotipia, inventata dal già citato Herschel nel 1842, si basa sulla riduzione fotochimica di sali ferrici in sali ferrosi, che portano alla formazione del blu di Prussia, ferrocianuro ferrico ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ). Nel 1873 venne messa a punto da William Willis un'altra tecnica basata sul platino, scambiabile con il palladio, usata fino agli anni '30 del novecento ma senza una larga diffusione (Lavédrine, 2009).

## 2.2 Tecniche

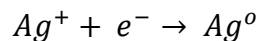
Con il termine *fotosensibile* si descrivono sostanze che possiedono proprietà: fotovoltaica, fotoemittente, fotoconduttiva. Esistono diversi tipi di sostanze fotosensibili (alogenuri di metalli alcalini ed alcalino terrosi, sali di rame, composti dello zinco, del cadmio e del piombo, ecc.) ma in questo lavoro verranno analizzati solamente gli alogenuri d'argento, i più diffusi e utilizzati in ambito fotografico. Gli alogenuri che rendono l'argento sensibile alla luce sono cloruro, bromuro e ioduro, con formula generica  $AgX$ . Sono costituiti da un solido cristallino insolubile in acqua, nel caso di cloruro e bromuro con struttura cubica a facce centrate. La struttura cristallina presenta dei difetti, che sono fondamentali nel processo di formazione dell'immagine. Si tratta di vacanze all'interno del reticolo che permettono agli atomi di  $Ag^+$ , molto più piccoli degli alogenuri, di muoversi saltando da una vacanza all'altra, vengono chiamati ioni interstiziali. La reazione che avviene quando la luce entra in contatto con i cristalli viene chiamata *fotolisi*, che porta alla formazione dell'argento elementare a partire dai suoi alogenuri:



L'energia luminosa ( $\epsilon=h\nu$ ) eccita un elettrone dello ione alogenuro che è quindi libero di muoversi sotto l'azione del campo elettrico del cristallo. L'alogeno diventa elementare:



L'elettrone eccitato incontra e reagisce con uno ione libero di carica opposta  $Ag^+$ , riducendolo ad argento metallico:



L'immagine che sarà visibile alla fine del processo è costituita da grani di argento metallico. Questa semireazione avviene grazie ad un'altra proprietà dei cristalli la *conduttività ionica*, dovuta al movimento degli ioni interstiziali  $Ag^+$  attraverso il cristallo. Il rendimento della reazione fotochimica è espresso dal rapporto tra il numero di molecole che hanno reagito ed il numero dei fotoni assorbiti ( $\phi=\gamma/\omega$ ). La fotoconduttività e la conduttività ionica permettono di spiegare il meccanismo di reazione della formazione di un'immagine.

Per essere sfruttati al meglio, gli alogenuri d'argento vengono depositati in maniera uniforme sulla superficie della carta da stampa. Con l'evolversi della tecnica fotografica si è compreso che era necessario creare uno strato superficiale apposito nel quale creare l'immagine. Il termine "emulsione" non è del tutto corretto in quanto si tratta di una *dispersione colloidale*, nella quale i cristalli di alogenuro sono sospesi e tenuti separati dal legante (gelatina o collodio) in modo da evitarne la coalescenza.

I cristalli di alogenuro di per sé, non possiedono un'elevata sensibilità; nell'emulsione sono presenti alcune sostanze in tracce che creano dei "centri di sensibilizzazione" da cui inizia la

formazione dell'immagine latente. Si tratta quindi di sensibilizzanti chimici che aumentano l'efficienza del processo di fotochimico. I più comuni sono composti contenenti zolfo (tiourea, tiosolfato di sodio) e complessi contenenti oro (tiocianato d'oro, tetracloroaurato di potassio) (Residori, 2009).

### 2.2.1 Processo ad annerimento diretto (printing out paper – POP)

In questo tipo di processo il foglio di carta, su cui si formerà l'immagine positiva, viene messo a diretto contatto con il negativo, tramite l'utilizzo di appositi torchietti in legno (Figura 4). Il tutto viene esposto a luce naturale o artificiale e mantenuto fino alla formazione dell'immagine (diversi minuti, un tempo anche ore), poi viene fissata, lavata e asciugata. Prima del fissaggio, si può poi effettuare un viraggio per reazione con un sale di un altro elemento (oro, platino, zolfo, selenio) per cambiare tono all'immagine e per migliorarne la stabilità nel tempo. L'alogenuro sensibile utilizzato è il cloruro con piccole percentuali di ioduro.

Tipologie di carta utilizzate nei processi ad annerimento diretto:

- Stampa su carta salata (calotipia/talbotipia): la carta viene immersa in una soluzione di cloruro di sodio (NaCl) al 5% e lasciata asciugare; in una camera oscura, una delle due facce viene trattata con una soluzione al 15% di nitrato d'argento (AgNO<sub>3</sub>). Una volta asciutta, si espone la faccia sensibilizzata alla luce solare per alcuni minuti fino alla comparsa dell'immagine. Infine si passa al fissaggio con tiosolfato di sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Stampe all'albumina: l'albume d'uovo viene separato dal tuorlo, viene aggiunta una soluzione satura di cloruro di sodio (NaCl) pari al 25% in peso, montato a neve e lasciato riposare per una notte. La schiuma rimasta (lisozima) viene eliminata mentre l'albume depositato viene filtrato. Una sola faccia del foglio di carta è trattata con l'albume, facendo galleggiare il foglio sulla superficie (flottazione). Viene lasciato asciugare ad una temperatura compresa fra i 30 e i 50°C e solo successivamente sensibilizzato con nitrato d'argento (AgNO<sub>3</sub>) sempre per flottazione (soluzione al 10-12%), quando l'albume non è ancora del tutto asciutto (Residori, 2009). Così può essere messo a contatto con il negativo ed esposto alla luce. Una volta comparsa l'immagine viene lavato con acqua e si può effettuare un viraggio all'oro, infine si fissa e lava di nuovo. La carta utilizzata per questo tipo di stampa un tempo era piuttosto sottile e lo strato di albume tende a farla arrotolare. Così le fotografie venivano spesso incollate su un cartoncino più spesso oppure collocate direttamente negli album fotografici.
- Carte emulsionate al collodio o alla gelatina ad annerimento diretto: questo tipo di carta viene trattato su una faccia con uno strato di barite (BaSO<sub>4</sub>) per aumentarne la

brillantezza, il contrasto e rendere più liscia la superficie, ma anche per isolare l'emulsione dal contatto diretto con la carta e le sue eventuali impurezze. L'emulsione viene stesa con già all'interno l'alogenuro d'argento ed è stabile ed utilizzabile anche a distanza di tempo. Anche in questo caso si pone il negativo a contatto e si fissa l'immagine. Erano utilizzati viraggi all'oro nelle gelatine e al platino nelle stampe al collodio.



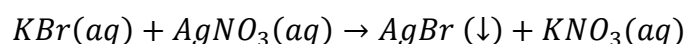
Figura 4. Telaio o torchio per processo ad annerimento diretto

Processo a sviluppo in bianco e nero (developing out paper – DOP)

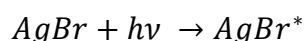
Il processo a sviluppo è caratterizzato da un'esposizione molto breve, anche frazioni di secondo, che è comunque tale da produrre un cambiamento nell'emulsione, la formazione di alcuni atomi di argento, chiamata *immagine latente*. Lo sviluppo è il passaggio seguente nel quale una soluzione riducente rende visibile l'immagine, completando la reazione dei grani d'argento. Successivamente si arresta lo sviluppo con un altro bagno e si lava. Si passa al fissaggio dell'immagine con un complessante e si lava di nuovo. In questo tipo di processo gli alogenuri sensibili presenti sono cloruro e bromuro in diverse proporzioni e piccole percentuali di ioduro.

Esempio di preparazione e sviluppo di carta al bromuro d'argento in gelatina (Residori, 2009).

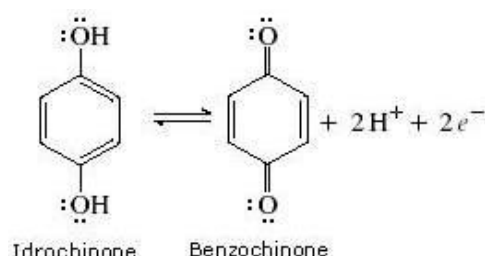
In una soluzione di gelatina e acqua si scioglie bromuro di potassio (KBr), si aggiunge nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) ed inizia la precipitazione dei cristalli di bromuro d'argento (AgBr).



La gelatina impedisce che durante gli stadi di crescita e maturazione dei grani d'argento, questi inizino ad aggregarsi fra loro. Una volta esposta la carta per pochi istanti, si ottengono i primi centri di nucleazione e, anche se non visibile, si è già formata l'immagine latente. Da qui parte lo *sviluppo*: si tratta di una soluzione acquosa che penetra nell'emulsione ed interagisce con il bromuro d'argento che è stato "attivato" (fotoalogenuro) nell'esposizione.



Lo sviluppo fornisce gli elettroni necessari all'argento per diventare metallico e l'immagine latente diviene visibile. Gli svariati composti che vengono usati per il bagno di sviluppo vengono chiamati rivelatori e sono di natura organica. I più comuni sono i polifenoli ad esempio l'*idrochinone* che dopo la reazione si ossida e diventa p-benzochinone, liberando ioni  $H^+$ :



Gli alogenuri non esposti alla luce si riducono ad  $Ag^0$  molto più lentamente. Infatti le particelle di  $Ag^0$  prodotte fotoliticamente (e che costituiscono l'immagine latente) agiscono da catalizzatori per la successiva deposizione di ulteriore argento metallico, per azione dell'idrochinone. Successivamente si immerge la fotografia in un *bagno di arresto* che serve a bloccare in breve tempo l'azione del bagno di sviluppo. L'arresto avviene tramite una variazione di pH, da basico ad acido (ad es. acido acetico). Il passaggio successivo è il *fissaggio* grazie al quale viene rimosso il bromuro d'argento non attivato dalla luce. I prodotti più efficaci sono il tiosolfato di sodio ( $Na_2S_2O_3$ ) e il tiosolfato di ammonio ( $(NH_4)_2S_2O_3$ ). Lo ione tiosolfato  $S_2O_3^{2-}$  reagisce con gli ioni  $Ag^+$  formando dei complessi piuttosto stabili e solubili in acqua che quindi possono essere facilmente lavati via. Nel bagno di fissaggio sono presenti diversi altri composti: solfito di sodio, acido bórico e acido acetico che agiscono come tampone pH, allume di potassio per evitare il rigonfiamento della gelatina. L'efficacia del *lavaggio* finale dipende dall'acqua, dalla temperatura, dal tempo, dall'intensità e dall'andamento del flusso.

### 2.3 Degrado delle fotografie su carta

I tipi di degrado a cui sono soggette le fotografie su carta si possono suddividere in due gruppi: fattori interni e fattori esterni. Con quelli interni si intendono i materiali costitutivi dell'oggetto, mentre con quelli esterni si intendono danni accidentali o prodotti dall'incuria, come la permanenza in un ambiente in condizioni non ottimali per la conservazione.

Tra i **fattori interni** si può riscontrare l'instabilità del supporto, nel nostro caso la *carta*. La carta è composta principalmente da tre elementi: cellulosa, emicellulosa e lignina. Sono presenti anche additivi quali colle, cariche minerali, coloranti, pigmenti, patine. La cellulosa è un polimero naturale a catena lineare la cui unità strutturale è il radicale glucosidico ( $C_6H_{10}O_5$ ) che deriva dalla molecola del glucosio con perdita di una molecola d'acqua. Le macromolecole di cellulosa sono

legate fra loro da legami idrogeno e formano delle microfibrille che aggregandosi formano fibrille, macrofibrille e infine le fibre. La cellulosa presente negli impasti per la carta può avere origine da fibre tessili, stracci di canapa, lino e cotone, oppure dal legno. Quella ottenuta dal legno viene considerata di qualità inferiore a causa delle maggiori quantità di lignina che rimangono nell'impasto. La cellulosa pura infatti è piuttosto resistente, mentre la lignina e l'emicellulosa sono più instabili e sensibili ai fenomeni di fotossidazione. Per realizzare la carta destinata alla stampa di fotografie, si utilizza carta di alta qualità, quindi quella derivante da stracci. Tuttavia spesso non è sufficiente alla buona conservazione dell'oggetto.

Tra gli additivi della carta è sempre stato inserito un collante. Dal 1826 si riscontra la colofonia con l'aggiunta di allume per limitare l'attacco da parte di microrganismi ma le sostanze generano una reazione acida che accelera il degrado. Vengono utilizzate anche cariche minerali, come caolino carbonato di calcio e di magnesio, per chiudere i pori della carta, renderla meno assorbente nei confronti dell'acqua e proteggerla dagli acidi ma come conseguenza si ottiene una minore resistenza meccanica.

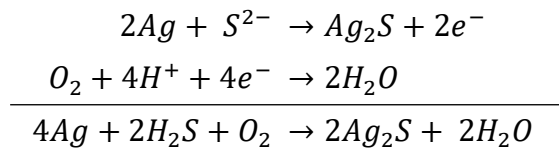
L'instabilità dei *leganti* delle emulsioni è dovuta principalmente all'umidità. Collodio, albumina e galatina sono tutti sensibili all'acqua, il collodio meno rispetto alle altre. In ambienti umidi queste sostanze possono rigonfiare e ammorbidirsi mentre in ambienti eccessivamente secchi possono contrarsi, diventare fragili e formare fessure. L'albumina è anche sensibile ad un'esposizione prolungata alla luce (degrado fotochimico) che produce un ingiallimento di tutto lo strato.

Un altro fattore importante causa di degradi sono i *residui chimici* derivanti dal procedimento di sviluppo. Sulla carta in particolare è più difficile riuscire a rimuovere completamente le sostanze utilizzate nei bagni, rispetto ai supporti dei negativi (vetro e plastica). Una delle sostanze che può lasciare residui è il tiosolfato di sodio, usato per il fissaggio; nel tempo può reagire con l'argento formando *solfuro d'argento* ( $Ag_2S$ ) (Residori, Botti, & Ronci, 1978). Possono anche non venire rimossi del tutti gli alogenuri d'argento e quindi, per azione della luce, provocare l'ingiallimento dell'immagine.

Tra i **fattori esterni** sono particolarmente importanti le *condizioni ambientali*, ovvero i valori termoigrometrici e gli inquinanti atmosferici. Si possono considerare come i maggiori responsabili del degrado della fotografia. Temperatura e umidità sono strettamente correlate, ma è l'umidità che, come già accennato, influenza in maniera più significativa l'oggetto. In un ambiente chiuso, l'abbassarsi della temperatura fa aumentare l'umidità relativa fino al "punto di rugiada" oltre il quale si verifica la condensazione. Il contatto diretto prolungato tra acqua, emulsione e carta provoca rigonfiamenti. Questo provoca ossidazione e idrolisi delle catene polimeriche della cellulosa che rendono fragile il supporto, causando variazioni dimensionali,

rottura di legami idrogeno e di Van der Waals (Residori, 2009, p. 220). Le variazioni termoigrometriche provocano perciò imbarcamenti e ondulazioni del supporto, fratture e distacco delle emulsioni. Anche la luce provoca l'infragilimento delle emulsioni e della carta con annerimenti e ingiallimenti. Gli sbalzi dei valori termoigrometrici favoriscono il proliferare di agenti biotici, funghi e batteri, che si nutrono di cellulosa, indebolendo la struttura della carta. Inoltre secernono sostanze colorate che provocano macchie molto difficili da rimuovere (Pagano, 2007).

Gli inquinanti atmosferici che causano degrado sono soprattutto composti dello *zolfo* ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ) e *ossidi d'azoto* ( $NO_x$ ). I solfuri e l'idrogeno solforato reagiscono con l'argento nello strato di emulsione formando solfuro d'argento, alterando il tono cromatico o provocando la formazione di *specchio d'argento*.



Anidride solforosa ( $SO_2$ ) e diossido di azoto ( $NO_2$ ) reagiscono sulle emulsioni in gelatina, degradando gli amminoacidi e idrolizzando le macromolecole (Nguyen, Lavedrine, & Flieder, 1999); questo provoca una più facile solubilizzazione e la conseguente perdita dell'immagine.

Altra fonte di degrado possono essere gli inchiostri e i pigmenti apposti sulle fotografie. Spesso il retro, in rari casi il recto, presenta appunti o date scritti a inchiostro, in particolare quello ferrogallico (Bicchieri & Pepa, 1996), che può degradare e a sua volta intaccare la carta. Pigmenti e coloranti venivano usati per colorare a mano le immagini in bianco e nero.

Altro elemento da non sottovalutare sono i contenitori, gli involucri e le montature che vengono utilizzati per riporre e conservare il materiale fotografico. Le norme ISO indicano in maniera specifica i materiali idonei e quelli che possono rivelarsi pericolosi, come il legno, il compensato, il cartone grigio, le lacche, gli smalti, materiali contenenti plastificanti, e così via (ISO 18902).

I parametri termoigrometrici ideali per la conservazione di fotografie su carta con emulsione in gelatina corrispondono a  $18^\circ C$  come temperatura massima e 30-50% come umidità relativa (Lavédrine, 2009).



## 2.4 Lo specchio d'argento

Viene chiamato specchio d'argento – *silver mirroring* – un tipo di degrado presente nelle fotografie realizzate attraverso la sensibilizzazione di sali d'argento. Appare come un riflesso metallico con una colorazione tendente al blu, presente nelle zone scure dell'immagine quindi con maggiore concentrazione di argento (Figura 5). I grani di argento metallico, che si formano durante lo sviluppo dell'immagine, si presentano con dimensioni dell'ordine dei micron e con una complessa forma dendritica. Questa caratteristica comporta una grande area superficiale e di conseguenza un'alta reattività alla corrosione.

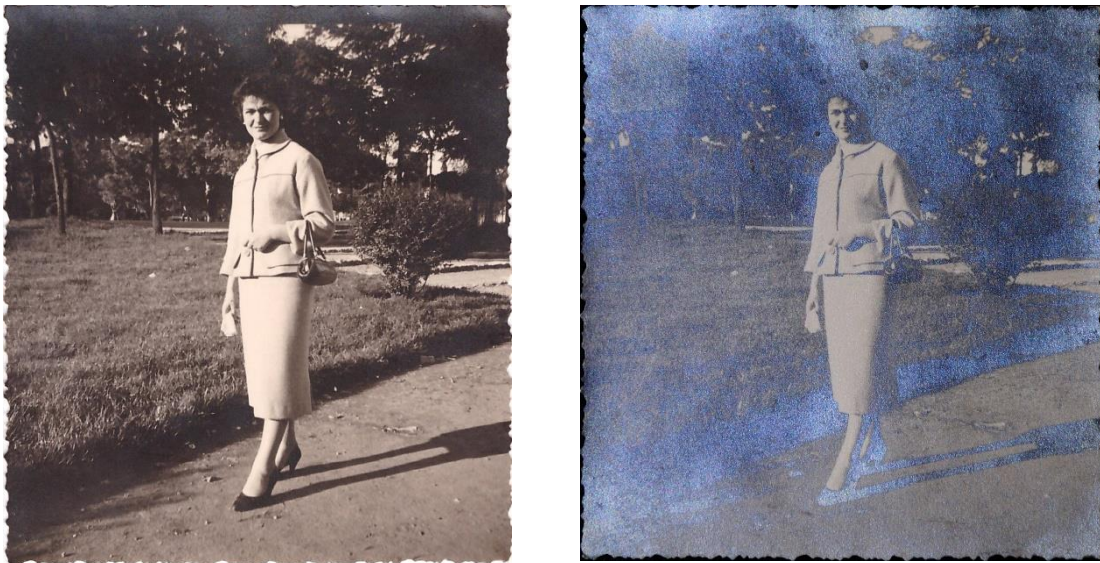


Figura 5. Campione C11, cambiando l'angolo di incidenza della luce diventa visibile lo specchio d'argento.

Già nel 1882, due anni dopo l'invenzione della tecnica di sviluppo in bianco e nero, si riscontrò la formazione di questo degrado. Da allora vennero effettuate alcune ricerche per determinarne la natura e la causa. Fin da subito la causa fu attribuita allo ione solfuro presente in atmosfera e uno dei pochi composti in grado di intaccare l'argento metallico. Nel 1963 Henn e Wiest proposero un modello descrittivo del degrado: Ossidazione-Migrazione-Re-aggregazione, OMR (Henn & Wiest, 1963). Secondo questo modello, le particelle d'argento subiscono come prima cosa un'ossidazione e si formano così ioni d'argento che migrano nella gelatina. Quando gli ioni d'argento sono ridotti ad argento, si ri-aggregano sulla superficie dell'emulsione e formano lo specchio d'argento. Fu eseguita un'analisi della composizione tramite microsonda elettronica che identificò una buona percentuale di solfuro d'argento ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Nel 1981 Feldman pubblicò la prima immagine catturata con microscopio elettronico a trasmissione della stratigrafia di una fotografia con specchio d'argento (Feldman, 1981). Da queste immagini, Hendriks notò che ogni particella sembrava essere circondata da altre particelle molto più piccole e ipotizzò che si trattasse di particelle di solfuro d'argento circondate da argento metallico (Hendriks, 1984). Nel 1993 Nielsen

e Lavedrine notarono con nuove immagini al TEM che anche all'interno dell'emulsione erano presenti particelle molto piccole e che potesse essere prova di un movimento di migrazione (Nielsen & Lavedrine, 1993).

La ricerca di Giovanna Di Pietro (Di Pietro, 2004) si incentra su due domande: la reale composizione dello specchio d'argento e l'energia che permette la formazione e/o aggregazione delle particelle sulla superficie. La diffrattometria è stata effettuata su un campione di specchio d'argento rimosso dall'emulsione ed è risultato composto completamente da solfuro d'argento ( $Ag_2S$ ). La spettroscopia ha confermato il risultato. Per rispondere alla seconda domanda si è indagato tramite il microscopio elettronico a trasmissione (TEM). La maggior parte delle particelle al di sotto dello strato dello specchio d'argento, ha una forma sferica fino all'area più vicina alla superficie dell'emulsione (Figura 6). Questo permette di affermare che la reazione avviene sulla superficie dell'emulsione e si tratta dell'incontro di ioni d'argento con composti di zolfo atmosferici. L'argento si ossida all'interno dell'emulsione e gli ioni raggiungono la superficie per effetto della diffusione.

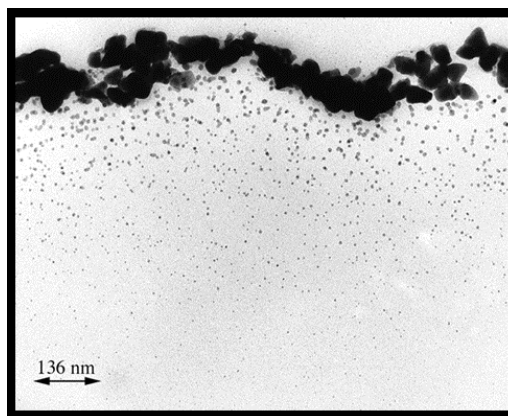
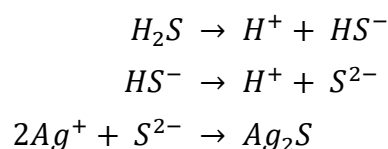


Figura 6. Micrografia TEM di sezione sottile di un'area con specchio d'argento di un negativo su vetro (Di Pietro, 2004).

Viene quindi proposto un nuovo modello per la formazione dello specchio d'argento: Ossidazione, Diffusione degli ioni d'argento, Reazione con composti di zolfo esterni e Crescita di particelle di solfuro d'argento (ODRG).

Prendendo in considerazione il solfuro di idrogeno come composto di reazione si avrà:



## PARTE SPERIMENTALE

### 3 Materiali e metodi

#### 3.1 Origine e tipologia dei campioni

Una parte dei campioni analizzati proviene dall'Istituto di Storia dell'Arte della Fondazione Giorgio Cini di Venezia che possiede una ricca fototeca, comprensiva di circa 730.000 fotografie. Sono conservate in schedoni o cartelle, accessibili attraverso appositi moduli di consultazione a cassette. Inoltre è disponibile la fototeca online tramite la quale è possibile visionare i principali fondi. La caratteristica notevole della fototeca risiede nell'estesa documentazione sull'arte in particolare veneta ma anche italiana. I campioni presi in analisi infatti sono tutti raffiguranti manufatti artistici italiani.

I campioni analizzati provengono da due diversi fondi, il fondo Manzelli e il fondo Van Marle-Ventura. L'archivio fotografico appartenuto allo studioso Mario Manzelli (1914-2009) fu acquistato dall'Istituto di Storia dell'Arte nell'ambito del progetto *Archivi del Vedutismo* avviato nel 1999. La raccolta comprende 400 fotografie utilizzate da Manzelli per i suoi studi su Michele Marieschi e Antonio Joli. Il secondo fondo contiene la collezione di circa 30.000 fotografie realizzata dallo storico dell'arte olandese Raimond Van Marle (1887-1936). Si aggiungono alla collezione i materiali appartenuti a Eugenio Ventura (1887-1949), antiquario fiorentino che acquistò il fondo fotografico dopo la morte di Van Marle. Nella raccolta sono confluiti materiali fotografici e documentari, come lettere ed expertise, derivati dall'attività di compravendita di opere d'arte esercitata da Ventura.

L'altra parte dei campioni proviene da collezioni private. Le indagini si sono sviluppate su due gruppi provenienti da due collezioni differenti. I campioni C9, C10, C11, C12 e C13 provengono da una raccolta di famiglia e sono databili tra gli anni 20 e gli anni 50 del novecento; in questo caso sono piuttosto differenti fra loro, ma è possibile che una famiglia si rivolga nel tempo allo stesso fotografo e quindi si riscontrino stampe realizzate con la stessa tecnica. Il secondo gruppo invece, C14, C15, POP1, POP2, A1, A2, CE1 e CE2, è proprietà di un collezionista, quindi la provenienza originale è completamente diversa fra i vari campioni. Tuttavia le coppie POP1-POP2 e CE1-CE2 sembrano essere realizzate con la stessa tecnica, essendo inoltre state acquistate insieme.

## 3.2 Tecniche analitiche

Si è cercato di ottenere il maggior numero di informazioni attraverso l'utilizzo di tecniche non invasive, ma vista la possibilità di prelevare campioni, sono state sfruttate anche una tecnica micro-invasiva e una micro-distruttiva. Tutte queste tecniche hanno lo scopo di caratterizzare i campioni in analisi e alcune sono state indispensabili per monitorare la superficie prima e dopo i trattamenti.

### 3.2.1 ATR-FTIR

Lo spettrometro infrarosso in trasformata di Fourier con la tecnica ATR, riflettanza totale attenuata. Il campione viene posto a diretto contatto con un cristallo ad elevato indice di rifrazione. Quando un fascio di luce si propaga da un mezzo otticamente più denso ad uno otticamente meno denso esiste un angolo di incidenza, detto angolo critico, superato il quale si verifica il fenomeno della riflessione totale interna. Il raggio infrarosso, che impatta sul campione, viene poi catturato dal detector e trasformato in spettro. È stato utilizzato uno spettrofotometro ThermoNicolet NEXUS 670 con cella di diamante. Gli spettri sono stati registrati tra 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  effettuando 62 scansioni, con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Questa tecnica è stata utilizzata per identificare il tipo di legante dell'emulsione fotografica in maniera non invasiva. Non viene effettuato alcun prelievo di campione ma è necessario un contatto stretto con il cristallo dello strumento che nel caso di un'emulsione fotografica, può lasciare un leggero segno.

### 3.2.2 Osservazione visuale e tramite microscopio digitale

Per il riconoscimento di materiale fotografico, l'osservazione visuale e microscopica dell'immagine è particolarmente rilevante. In alcuni casi è sufficiente per riconoscere una determinata tecnica. Il microscopio digitale USB Dino-Lite è utile per catturare immagini a diversi ingrandimenti e con diverse illuminazioni, luce visibile e ultravioletta. Inoltre, essendo uno strumento portatile, permette di osservare un campione di grandi dimensioni in ogni sua parte, senza prelievi.

Come illustra Stulik nel vocabolario di Anne Cartier-Bresson (Cartier-Bresson, 2008, p. 440-442) e nei suoi trattati per il Getty Conservation Institute (Stulik & Kaplan, 2013), l'osservazione di una fotografia tramite microscopio può rivelare particolari di grande importanza nel processo analitico. Infatti ogni tecnica di stampa ha caratteristiche che possono essere riconosciute. Viene consigliato l'utilizzo di stampe di riferimento per un confronto diretto con campioni noti. L'impasto con cui è realizzata la carta è un fattore rilevante nelle stampe ad annerimento diretto in quanto influenza l'aspetto della superficie e il modo con cui i sali sensibili si depositano su di

essa. Questo non accade per le stampe a sviluppo nelle quali è presente lo strato di barite, che rende la superficie più omogenea.

I punti di monitoraggio sono stati fotografati tramite microscopio digitale a due diversi ingrandimenti, 50x e 200x, in luce visibile e ultravioletta.

### 3.2.3 SEM-EDX

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica invasiva ma non distruttiva che permette di osservare i dettagli e la morfologia del campione. La sonda a Spettrometria per Dispersione di Energia (EDS) consente di effettuare un'analisi elementare del campione; è possibile effettuare una misura puntuale oppure diffusa su tutto il campione. Lo strumento utilizzato è un Tabletop Microscope Hitachi TM3000 con sonda SwiftED3000.

Sono stati prelevati quattro campioni da quattro fotografie diverse (C9, C11, C15, POP2) delle dimensioni di circa 1-2 mm<sup>2</sup> e sono stati inglobati in resina poliestere per poter osservare la sezione stratigrafica.

### 3.2.4 XRF

La fluorescenza a raggi X è un tipo di tecnica elementare che permette la rilevazione degli elementi componenti il campione con **numero atomico maggiore di 13** (alluminio). Le misure sono quantitative relative poiché non dipendono dalla concentrazione assoluta presente nel campione ma dipendono fortemente dalla *radiopacità* dei materiali. Il vantaggio dello strumento risiede nella possibilità di ottenere informazioni sui materiali costitutivi senza aver bisogno di prelevare materia né trattare l'opera in alcun modo; è quindi non invasiva e non distruttiva. Gli elementi che compongono le molecole organiche non vengono distinte fra loro ma vanno a comporre tra i risultati la misura *balance*.

È stato utilizzato lo strumento XRF portatile Thermo NITON XL3 GOLDD+ con anodo in tungsteno.

### 3.2.5 Colorimetro

I dati colorimetrici registrati permettono di confrontare le variazioni di colore nello spazio colore CIE L\*a\*b\* prima e dopo l'intervento con il plasma. Questo tipo di analisi è stata adottata poiché, nell'ambito dei beni culturali, la resa visiva di un'opera è parte fondamentale di un intervento di restauro. La coordinata L\* rappresenta la luminosità (*brightness*), a\* rappresenta l'asse che varia da rosso (valore positivo) a verde (valore negativo) e b\* rappresenta l'asse che varia da giallo (valore positivo) a blu (valore negativo). Questi valori si possono sfruttare per ottenere un  $\Delta E$ , ovvero la variazione di colore fra due punti di misura; la normativa indica il valore di 5 come limite indicativo, se viene superato è percepibile il cambiamento di tono all'occhio umano.

$$\Delta E = \sqrt{(L_f^* - L_i^*)^2 + (a_f^* - a_i^*)^2 + (b_f^* - b_i^*)^2}$$

Per l'analisi colorimetrica è stato utilizzato uno spettrofotometro portatile UV-Vis Konica Minolta modello CM2600d. Questo strumento, tramite il Controllo Numerico della Lucentezza, fornisce la misura contemporanea in SCI (componente speculare inclusa) e in SCE (esclusa). Il campo di rilevamento delle lunghezze d'onda va dai 360 nm ai 740 nm, con passo di 10 nm. Il campo di riflettanza va da 0% a 175% con una risoluzione dello 0,01%. La sorgente luminosa è composta da tre lampade allo xenon a pulsazione e il rivelatore è un array di fotodiodi di silicio. Le misure sono state ripetute per tre volte su ogni campione, sfruttando le maschere usate per limitare il trattamento al plasma ad un'area specifica di 1,5 cm X 1,5 cm.

### 3.2.6 Glossmetro

Il glossmetro misura il grado di gloss di una superficie, cioè la *brillanza*, tramite la riflessione della luce. Il comportamento dell'intensità del raggio di luce viene controllato attraverso una placca interna riflettente. La luce riflessa viene misurata a tre angoli di incidenza, 20°, 60° e 85° (Figura 7). Ciò permette di acquisire dati da diversi tipi di superficie: le superfici più lisce e lucide, con alto grado di gloss, saranno misurate meglio con i valori registrati a 85°, mentre superfici più ruvide e opache (mat) con valori a 60° o 20°. Sulle superfici pittoriche viene solitamente utilizzato l'angolo di 60°, un buon compromesso per superfici piuttosto lucide ma irregolari. Per questo studio viene quindi considerato l'angolo di 60°, registrato con un glossmetro PCE-GM 100 della PCE Instruments, con range di misura da 0 a 200 GU. Le misure sono state effettuate mediante le maschere per trattamento al plasma. È una tecnica complementare alla colorimetria poiché quest'ultima non fornisce questo tipo di informazioni.

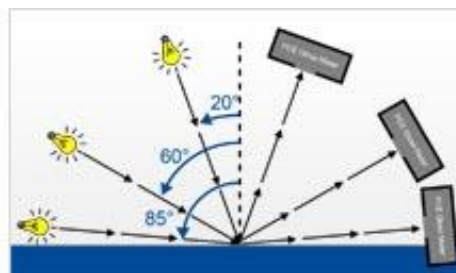


Figura 7. Schema degli angoli di incidenza in un glossmetro.

### 3.2.7 Immunosensore elettrochimico per ovalbumina

Questa tecnica è stata utilizzata in quanto estremamente selettiva nei confronti dell'analita. Infatti tra proteine e anticorpi è possibile ottenere dei riscontri univoci, senza possibilità di errore. L'identificazione di albumina o uovo tramite l'immunochimica è una pratica conosciuta già da una quarantina d'anni. Nell'ambito dei beni culturali viene sfruttata nel riconoscimento dei leganti pittorici tramite un metodo chiamato ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) (Stulik & Kaplan, 2013). Si tratta di un saggio che utilizza la specificità tra anticorpo e antigene per rivelare e quantificare una determinata sostanza. Nella ricerca di albume d'uovo si usa l'anticorpo dell'ovalbumina: se l'analita è presente si legherà al suo anticorpo, depositato su apposite piastre. Per effettuare una quantificazione è possibile aggiungere una sostanza che, legandosi al complesso anticorpo-antigene, cambi colore e permetta quindi un'analisi spettrofotometrica. Sulle carte albuminate, viene raccolto l'albume facendo passare un tampone di cotone lungo la superficie, raccogliendo frammenti di emulsione che, a causa del degrado, sono parzialmente staccati dal supporto. Le quantità di campione raccolte con questo metodo sono tuttavia limitate e non sempre permettono un risultato.

Una ricerca dell'Università Ca' Foscari, realizzata durante la tesi del dott. Fabio Bottari (Bottari F. , 2011), ha utilizzato il metodo ELISA su un diverso tipo di supporto, un biosensore elettrochimico. In particolare è stato scelto un tipo di biosensore chiamato NEE (Nanoelectrode Ensemble): è un insieme di elettrodi di dimensioni nanometriche, ottenuti facendo crescere filamenti metallici (nel nostro caso oro) nei pori di una matrice, solitamente una membrana di policarbonato (PC) nanoporosa. Per effettuare la lettura, il sensore viene collegato ad un potenziostato, utilizzando la tecnica della voltammetria ciclica (CV). Le molecole di analita (OVA), dopo estrazione del campione, vengono incubate sulla superficie della membrana in policarbonato, sfruttando la loro affinità per questo polimero. La superficie dei nanoelettrodi d'oro rimane libera. L'analita viene riconosciuto mediante reazione con un anticorpo specifico marcato con un label enzimatico, in particolare una ossidasi o una per ossidasi. È necessario usare inoltre un mediatore redox che funge da trasportatore di elettroni tra l'enzima e i nanoelettrodi, allorché lo stato redox dell'enzima stesso viene alterato per reazione con il suo substrato (Bottari, Olivieri, & Ugo, 2014).

Nello specifico, per questa indagine è stata eseguita la procedura sviluppata dalla dott.ssa Chiara Gaetani durante il suo dottorato di ricerca (Gaetani, 2017). Per estrarre l'OVA dal campione si è effettuato un prelievo di carta e emulsione insieme. Come mezzo estraente si è utilizzata un micro volume (50  $\mu$ L) di una soluzione PBS (Phosphate-buffer saline, tampone fosfato salino) a pH 7,2. Dopo l'estrazione, 5  $\mu$ L di estratto vengono depositati e lasciati incubare sull'elettrodo

per 30 minuti. Successivamente si effettua un trattamento con latte di soia (al 5% per 30 minuti) che funge da agente bloccante per neutralizzare gli eventuali siti reattivi ancora presenti sulla superficie del policarbonato, evitando così interazioni aspecifiche. Nel passaggio seguente si lascia incubare l'elettrodo con un anticorpo anti-OVA primario (5  $\mu$ L diluito 1:10 per 30 minuti) che entra in contatto esclusivamente con la proteina OVA. Viene scelto un anticorpo policlonale poiché è in grado di riconoscere la proteina anche in stato di degrado. Per completare il procedimento, viene depositato un secondo anticorpo anti-anti-OVA (5  $\mu$ L diluito 1:50 per 30 minuti) che si lega al primo. Questo secondo anticorpo è marcato con l'enzima glucosio ossidasi (GOx) (Figura 8).

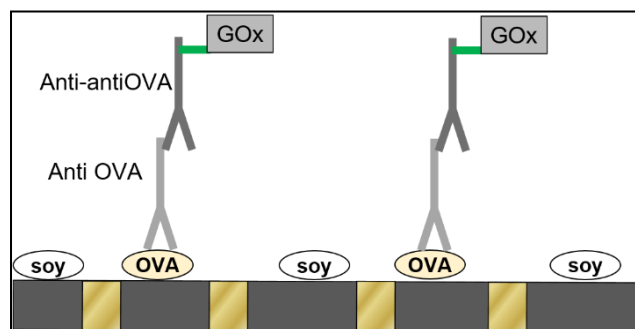


Figura 8. Struttura di un immunosensore NEE (Gaetani, 2017).

Nel caso in cui tutta la sequenza di reazioni di riconoscimento molecolare abbia avuto esito positivo, ovvero se OVA estratta dal campione si è legata al NEE, aggiungendo un elettrolita che contiene glucosio come substrato della GOx e il catione ferrocenil-metiltrimetilammonio ( $FA^+$ ) come mediatore redox, si instaurerà il ciclo elettrocatalitico schematizzato in Figura 9. In queste condizioni, il pattern voltammetrico registrato dal NEE per il mediatore  $FA^+$  ( $E_{1/2} = 0.43$  V) passerà da quello di un sistema ano-catodico reversibile ad un voltammogramma di forma sigmoideale, tipico di un processo elettrocatalitico.

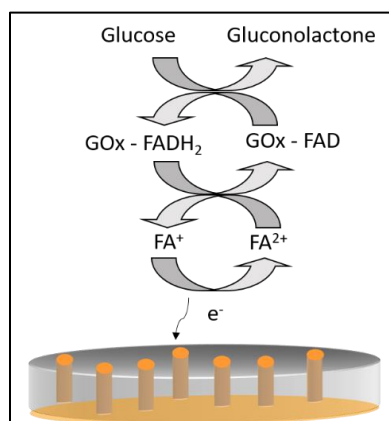


Figura 9. Schema della reazione durante il ciclo elettrocatalitico (Gaetani, 2017).



In tabella 1 sono inseriti i vari passaggi della procedura utilizzata, intervallati da risciacqui con PBS e con il tensioattivo Tween 20.

*Tabella 1. Procedura di fissaggio dell'immonosensore.*

<b>Area del sensore</b>	<b>0.022 cm<sup>2</sup></b>
<b>Cattura di OVA</b>	5 $\mu$ L, 30 min
<b>Lavaggio</b>	4 risciacqui con 1% TWEEN 20 in 10 mM PBS
<b>Bloccaggio</b>	Soluzione bloccaggio, latte di soia 5%, 30 min
<b>Lavaggio</b>	4 risciacqui con 1% TWEEN 20 in 10 mM PBS
<b>Incubazione 1</b>	5 $\mu$ L di anti-OVA (diluito 1:10), 30 min
<b>Lavaggio</b>	4 risciacqui con 1% TWEEN 20 in 10 mM PBS
<b>Incubazione 2</b>	5 $\mu$ L di anti-anti-OVA (diluito 1:50), 30 min
<b>Lavaggio</b>	4 risciacqui con 1% TWEEN 20 in 10 mM PBS
<b>Parametri EC</b>	Elettrolita di supporto: 10 mM PBS pH 7; substrato: 0.1 M glucosio; scansione: 10 mV/s.

Per ogni sensore vengono registrati due cicli voltammetrici: il primo quando il sensore è immerso in una soluzione composta dal mediatore redox (0,1 mM) e PBS (10 mM), il secondo dopo un'aggiunta di glucosio (0,1 M). Durante la registrazione del primo ciclo, la procedura di attivazione del sensore non è ancora completa in quanto manca il substrato enzimatico. Il ciclo che appare corrisponde al comportamento reversibile del mediatore redox, caratterizzati da un picco di corrente anodica e uno di corrente catodica all'ossidazione del Fe(II) di FA<sup>+</sup> a Fe(III) e sua successiva ri-riduzione. Dopo l'aggiunta del substrato di glucosio, nel caso in cui sia presente l'ovalbumina, il picco che si registra ha caratteristiche diverse: esso prende un andamento sigmoidale nella zona dove il picco catodico scompare e quello anodico aumenta (Figura 10). Il limite di corrente anodica può diventare fino a dieci volte più alto ed è proporzionale alla quantità di analita bloccata sul sensore. Il ciclo viene osservato nella direzione dell'ossidazione causata dall'interazione tra l'enzima, il suo substrato e il mediatore redox, secondo lo schema in figura 9.

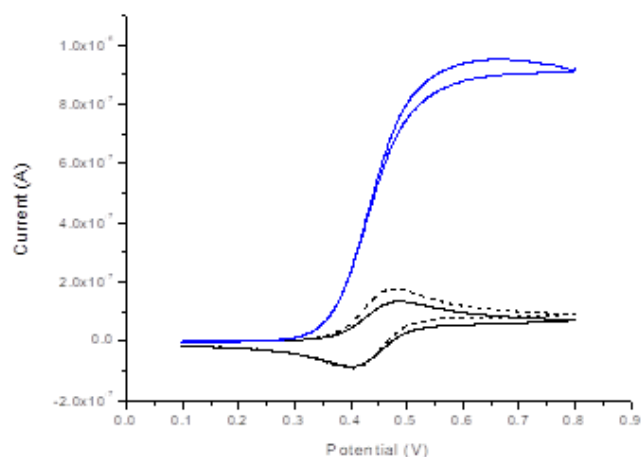


Figura 10. Cicli voltammetrici registrati prima (nero) e dopo (blu) il completamento della procedura dell'immunosensore NEE (Gaetani, 2017).

Per queste analisi si è utilizzata una cella elettrolitica a tre elettrodi collegata al potenziostato CHI 620A, controllato mediante software dedicato.

### 3.2.8 Plasma atmosferico

Il plasma è definito il quarto stato di aggregazione della materia ovvero un gas ionizzato nel quale le particelle, ioni, radicali, elettroni, molecole ed atomi neutri, risultano complessivamente neutri. Per generare e mantenere questo gas ionizzato è necessario un alto apporto di energia che può essere fornita mediante calore, corrente elettrico o radiazione elettromagnetica. L'energia viene principalmente trasferita agli elettroni liberi e viene poi dissipata tramite collisioni elastiche e anelastiche. Le collisioni anelastiche sono necessarie per attivare i processi di ionizzazione che sostengono il plasma stesso. Due caratteristiche fondamentali per definire un plasma sono la densità elettronica e la temperatura.

Il plasma atmosferico viene così definito poiché è utilizzabile a *pressione ambientale*. Per essere utilizzato anche su materiali termolabili, la ricerca si è concentrata sull'abbassare la sua temperatura. Il plasma jet utilizzato in questa sperimentazione è di tipo atmosferico a bassa temperatura (non-LTE) con configurazione remota, Stylus Plasma Noble, sviluppato da Nadir S.r.l., basato su un sistema di eccitazione del gas di tipo DBD (Dielectric Barrier Discharge).

La configurazione di questi tipi di plasma jet a pressione atmosferica è mostrata in figura 11. Il gas viene iniettato in un tubo dielettrico, circondato da due coppie di elettrodi a cui viene applicata una determinata tensione. Questa permette l'innesco del plasma e lo mantiene stabile. Il flusso di gas spinge i prodotti dell'innesco verso l'ugello d'uscita. (Verga Falzacappa, 2011).

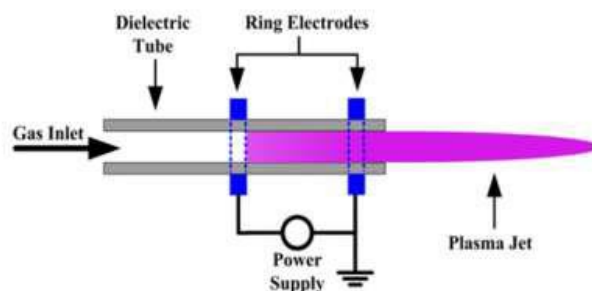


Figura 11. Schema di un sistema DBD su plasma a "torcia" (Lu, Larussi, & Puech, 2012)

L'azione del plasma è quella di fornire specie fortemente attive (ioni, radicali) che possono ridurre o ossidare le molecole sulla superficie con cui impattano. È possibile iniettare un composto all'interno dello strumento da depositare sulla superficie in modo da creare un film, oppure è possibile iniettare un solvente così da aiutare l'effetto di rimozione dovuto al plasma. Il gas è formato da argon, ma per l'applicazione durante questo lavoro è stato addizionato con una percentuale dello 0,1 di idrogeno. Questo rende l'effetto del plasma riducente. L'obiettivo era infatti riuscire a ridurre l'argento legato allo zolfo, proveniente dallo strato di specchio d'argento. Per poter sfruttare l'effetto riducente è fondamentale che la piuma di plasma, che fuoriesce dallo strumento, non venga in contatto con l'ossigeno presente nell'aria, altrimenti si otterrebbe un effetto ossidante. Per isolare il plasma viene quindi utilizzato un flusso di azoto che isola la piuma. Lo strumento è ideato per essere facilmente utilizzabile nell'ambito dei beni culturali; infatti la piuma di plasma fuoriesce da un cilindro mobile che è possibile maneggiare come una sorta di pennarello. È dotato anche di una piattaforma con plotter a due assi con cui è possibile effettuare trattamenti riproducibili in base a tempi e movimenti. Nel nostro caso abbiamo optato per una tecnica mista: il plasma mantenuto fisso ad una distanza di 4mm, l'operatore posiziona il campione e tratta un'area di 1.5 cm<sup>2</sup> (Figura 12).

I parametri di lavoro sono stati: gas argon con 0,1% di idrogeno, flusso di azoto di 10 L/min, tempo di trattamento 30 s + 30 s.

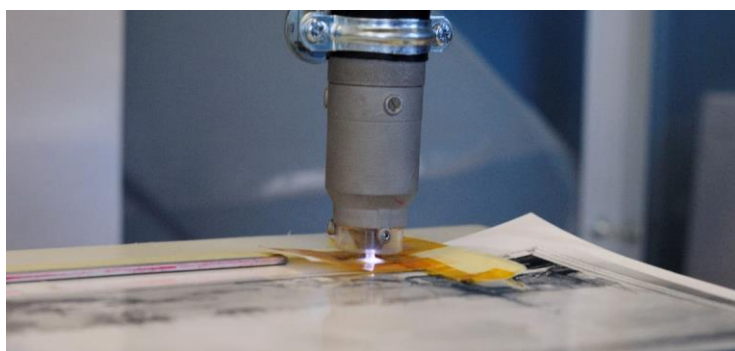
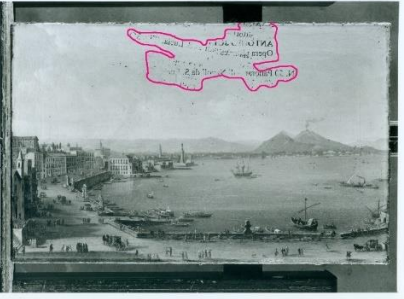

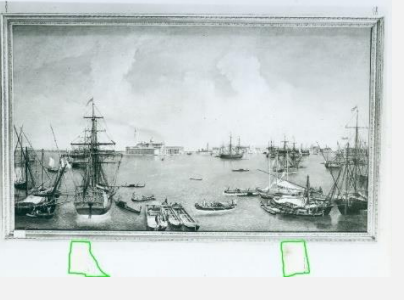
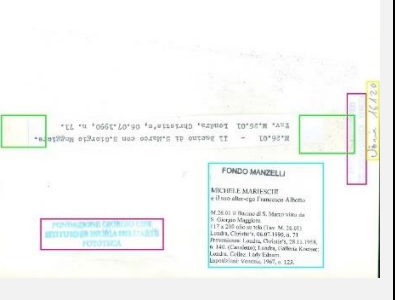


Figura 12. Plasma jet atmosferico di Nadir S.r.l.

## 4 Risultati e discussione

### 4.1 Schede tecniche dei campioni e analisi per caratterizzazione.

#### 4.1.1 Campioni C1 e C2

C1										
							<p><b>Mappatura del degrado</b>  <b>Rosa:</b> depositi di inchiostro  <b>Verde:</b> nastro adesivo  <b>Stato di conservazione</b>                      Il campione si presenta in buono stato conservativo, il supporto non mostra segni di invecchiamento. Recto: presenza di depositi di inchiostro, probabilmente provenienti dal verso di un'altra fotografia conservata a contatto diretto con essa. Verso: diversi timbri a inchiostro, segni grafici a inchiostro e nastro adesivo.</p>			
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3284, 2933, 1619, 1529, 1448, 1400, 1331.										
<b>XRF (%)</b>										
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb	
0	0,44	7,1	1,22	1,59	13,68	0,02	0	0	0	
C2										
							<p><b>Mappatura del degrado</b>  <b>Rosa:</b> depositi di inchiostro  <b>Verde:</b> nastro adesivo  <b>Giallo:</b> segno grafico a matita  <b>Azzurro:</b> carta estranea applicata con adesivo  <b>Stato di conservazione</b>                      Si presenta in buono stato conservativo, il verso è leggermente ingiallito. Recto: presenza di nastro adesivo. Verso: presenza di nastro adesivo, timbri a inchiostro, segni grafici a matita e carta estranea applicata con adesivo.</p>			
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3275, 2933, 1628, 1535, 1440, 1400, 1334.										

I campioni C1 e C2, appartenenti al fondo Manzelli, sono i più recenti. Presentano una fluorescenza intensa se esposti agli ultravioletti, dovuta a sbiancanti comunemente additivati agli impasti per ottenere la carta a partire dagli anni 50. Si tratta di carte fotografiche moderne che compaiono dagli anni '60 chiamate RC (resin coated) nelle quali non viene più utilizzato lo strato di barite, ma la carta è ricoperta da uno strato impermeabile di polietilene. Questo trattamento del supporto permette un processo di sviluppo più veloce, più efficace e meno rischioso: i bagni e i lavaggi possono essere più veloci perché la carta non assorbe le soluzioni in cui viene immersa, di conseguenza diminuisce la possibilità di residui dannosi per la conservazione dell'oggetto.

L'analisi ATR-FTIR ha evidenziato per entrambi lo spettro con i picchi caratteristici della gelatina, dovuti in parte alla presenza di ammidi terziarie. La banda larga presente circa a  $3269\text{ cm}^{-1}$  è dovuta allo stretching del gruppo N-H che si somma allo stretching del gruppo O-H proveniente dall'umidità presente nel campione. Infatti anche in condizioni ambientali secche, lo strato di emulsione contiene una quantità d'acqua pari al 12-14% (Cartier-Bresson, 2008). Il picco tra  $2910$  e  $2940\text{ cm}^{-1}$  è caratteristico del legame C-H delle catene alifatiche. Il picco a  $1630\text{ cm}^{-1}$  corrisponde allo stretching del gruppo carbonile C=O (chiamato banda delle ammidi I), il picco a  $1530\text{ cm}^{-1}$  è combinazione tra lo stretching del gruppo C-N e il bending del gruppo N-H (chiamato banda delle ammidi II). Il picco a  $1445\text{ cm}^{-1}$  viene chiamato ammido III e, insieme al picco successivo a  $1390\text{ cm}^{-1}$ , è dovuto al bending del gruppo C-H (vedi spettri in Figura 13) (Derrick, Stulik, & Landry, 1999).

La fluorescenza a raggi X del campione C1 non evidenzia la presenza di bario. Sono presenti silicio, cloro, calcio, titanio provenienti dall'impasto della carta. Il titanio è usato come sbiancante ottico. Si nota che l'argento è presente in percentuale molto bassa rispetto al totale. È presente una buona percentuale di zolfo.

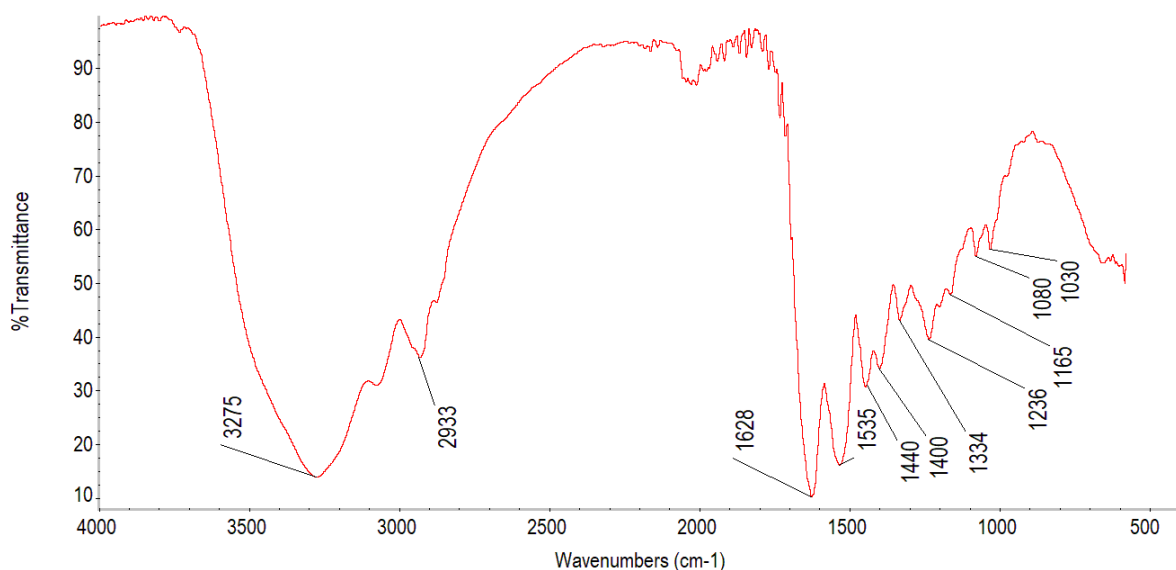
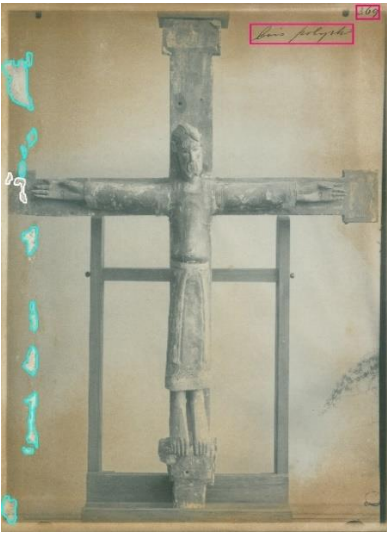



Figura 13. Spettro ATR-FTIR del campione C2, gelatina.

#### 4.1.2 Campione C3

<b>C3</b>									
				<p><b>Mappatura del degrado</b> Rosa: depositi di inchiostro Azzurro: carta estranea applicata con adesivo Bianco: lacune</p> <p><b>Stato di conservazione</b>            Il supporto si presenta notevolmente ingiallito e fragile. Recto: segni grafici a inchiostro, depositi di carta e adesivo sulla destra e lacune dello strato superficiale. Verso: depositi di carta e adesivo sulla sinistra, timbro a inchiostro.</p>					
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3329, 2894, 1623, 1027.									
<b>XRF (%)</b>									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
2,37	3,75	3,22	0,78	8,32	0	0	0	0	0

Il campione C3 è l'unico senza emulsione, ovvero si tratta di una carta salata ad annerimento diretto, per cui i grani d'argento che formano l'immagine si depositano direttamente sulla carta. L'analisi con ATR-FTIR infatti mostra i picchi caratteristici della cellulosa. Il microscopio evidenzia le particelle d'argento metallico sensibilizzate che si sono depositate sopra e tra le fibre dell'impasto (Figura 16).

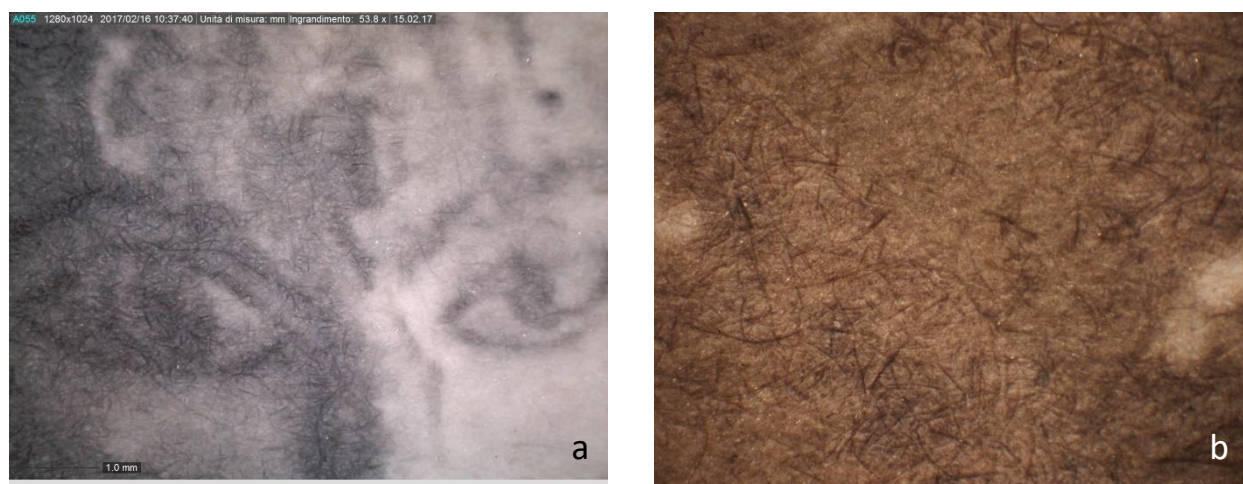


Figura 14. Campione C3, ingrandimento a 50x (a) e campione di riferimento a 40x (b) (Stulik & Kaplan, 2013).

L'analisi ATR-FTIR ha confermato l'assenza di emulsione e ha evidenziato lo spettro della cellulosa. L'alta percentuale di gruppi O-H legati ai carboni presente nelle molecole di cellulosa, provoca due bande intense agli infrarossi: una a circa  $1080\text{ cm}^{-1}$  dovuta al legame C-O e l'altra a circa  $3300\text{ cm}^{-1}$  dovuta a gruppi O-H (Figura ). Queste bande sono tipicamente uguali in intensità. Gli stiramenti C-H tendono ad essere deboli e scarsamente risolti. È presente anche una banda moderatamente forte a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , parzialmente associata con il legame intra molecolare con acqua e parzialmente dovuta alla presenza di un gruppo carbossilico.

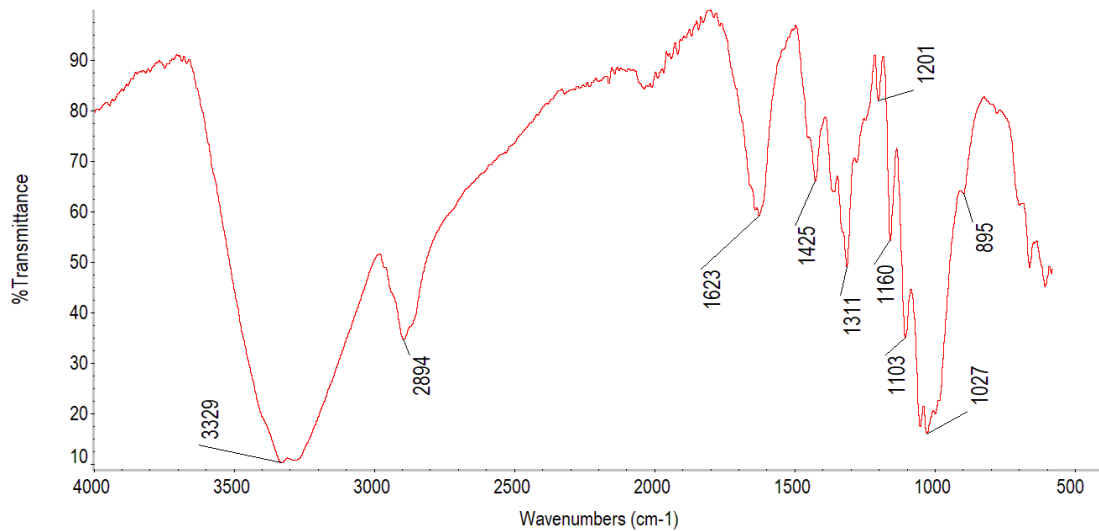


Figura 15. Spettro ATR-FTIR del campione C3, cellulosa.

L'analisi XRF ha mostrato diverse componenti della carta, alluminio, silicio, cloro, calcio. È presente lo zolfo ma non è stato rilevato l'argento. Questo lascia ipotizzare che le quantità necessarie per la formazione dell'immagine sono esigue.

### 4.1.3 Campioni C4, C5 e C6

<b>C4</b>		
		<p><b>Mappatura del degrado</b> Arancio: macchie di pittura Rosso: pieghe, graffi, abrasioni Rosa: depositi di inchiostro</p> <p><b>Stato di conservazione</b> Il supporto è leggermente invecchiato e presenta pieghe e abrasioni. Recto: tutta la superficie è cosparsa di gocce molto piccole blu, sono presenti graffi e abrasioni. Verso: timbri a inchiostro e depositi di sporco diffusi.</p>
<p>ATR-FTIR (<math>\text{cm}^{-1}</math>): 3288, 2935, 1628, 1539, 1446, 1400, 1334.</p>		
<b>C5</b>		
		<p><b>Mappatura del degrado</b> Rosso: pieghe, strappi Verde: macchia Rosa: depositi di inchiostro</p> <p><b>Stato di conservazione</b> Il supporto si presenta molto spesso e ingiallito, in alto a destra è strappato. Recto: schizzi colorati come in C4, macchia gialla in basso a destra. Verso: schizzi colorati come in C4, timbro a inchiostro.</p>
<p>ATR-FTIR (<math>\text{cm}^{-1}</math>): 3281, 2928, 1617, 1535, 1437, 1390, 1330.</p>		
<b>C6</b>		
		<p><b>Mappatura del degrado</b> Rosso: pieghe, graffi Azzurro: carta estranea applicata con adesivo Giallo: segno grafico a matita Verde: macchia Rosa: depositi di inchiostro Blu: specchio d'argento</p> <p><b>Stato di conservazione</b> Il supporto si presenta spesso, ingiallito e deformato. Recto: numerose crepe dovute a piegatura, deposito circolare di materiale trasparente con residui di carta attaccati ad esso, <i>specchio d'argento</i> lungo i bordi. Verso: macchia gialla in corrispondenza del deposito sul recto, depositi di sporco diffuso, segni grafici a matita e timbro a inchiostro.</p>

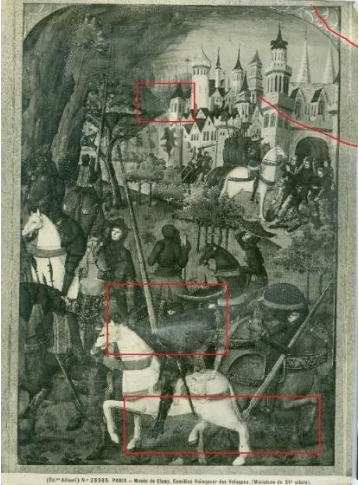
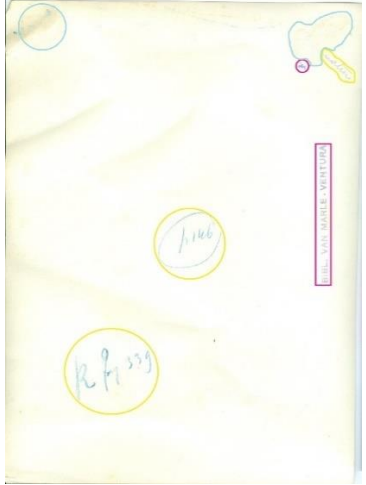


<b>ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):</b> 3259, 2909, 1623, 1525, 1431, 1387, 1334.									
<b>XRF (%)</b>									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	0,65	32,22	2,65	1,67	1,14	0,02	1,71	0	0,01

Gli spettri dei campioni C4, C5, C6 presentano un'emulsione alla gelatina con i picchi caratteristici e si presentano con la stessa lucidità della superficie, tipo di carta e nitidezza dell'immagine. Fanno tutte parte del fondo Van Marle-Ventura quindi la tecnica di esecuzione può essere la medesima.

L'analisi XRF del campione C6 mostra la presenza di zolfo e bario, provenienti dalla barite. È stato rilevato l'argento ma con percentuale molto bassa. Sono presenti additivi della carta quali silicio, cloro, calcio, titanio, piombo.

#### 4.1.4 Campione C7

<b>C7</b>		
		<p><b>Mappatura del degrado</b> Rosso: pieghe, abrasioni Giallo: segno grafico a matita Azzurro: carta estranea applicata con adesivo Rosa: depositi di inchiostro</p> <p><b>Stato di conservazione</b>  Il supporto si presenta ingiallito e deformato. Recto: presenza di degrado che rende illeggibile il soggetto in corrispondenza di zone in cui il supporto è stato piegato. Verso: timbro a inchiostro, segni grafici a matita, depositi di carta estranea.</p>
<p>ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>): emulsione: 3250, 2925, 1620, 1532, 1434, 1393, 1330  Vernice protettiva: 2925, 1699, 1453, 1374, 889.</p>		

Il campione C7, a differenza degli altri campioni dello stesso fondo, è ricoperto da uno spesso strato di vernice trasparente protettiva. Il microscopio digitale con luce diffusa e luce ultravioletta mostra che lo strato è piuttosto spesso, steso a pennellate ed è degradato formando una micro crettatura (Figura 16). L'analisi ATR-FTIR ha rilevato uno spettro che coincide con una resina naturale, mastice o dammar, caratterizzata dai picchi dello stretching del C-H a 2925 cm<sup>-1</sup> e di bending a 1453 cm<sup>-1</sup> e 1374 cm<sup>-1</sup>, picchi di stretching del C=O a 1720 cm<sup>-1</sup> e stretching del C-O a 889 cm<sup>-1</sup> (Figura 17). Per ottenere lo spettro dell'emulsione, l'analisi è stata eseguita lungo un margine rimasto scoperto dalla vernice.

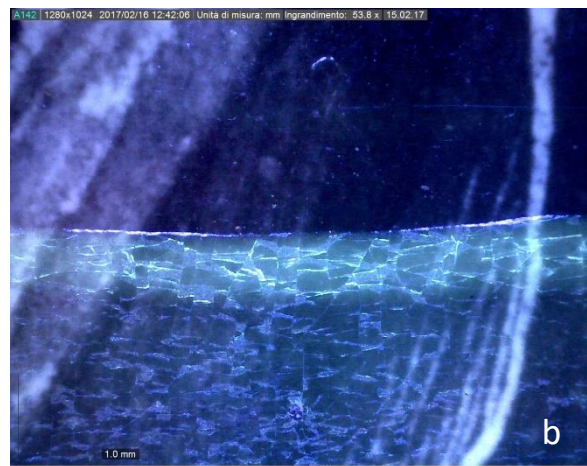


Figura 16. Fotografia con microscopio digitale a 50x del campione C7, in luce diffusa (a) e UV (b).

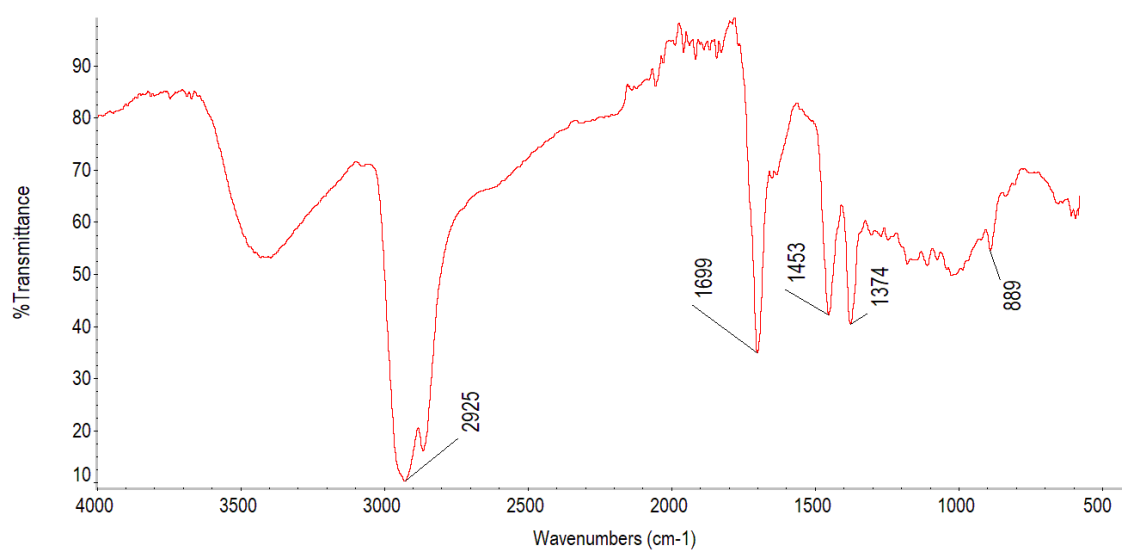

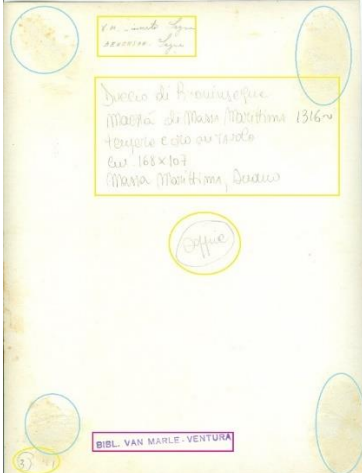





Figura 17. Spettro ATR-FTIR del campione C7, vernice protettiva.

#### 4.1.5 Campioni C8, C10, C11, C12, C13, C14, CE1 e CE2

<b>C8</b>									
							<p><b>Mappatura del degrado</b> Blu: specchio d'argento Giallo: segno grafico a matita Azzurro: carta estranea applicata con adesivo Rosa: depositi di inchiostro</p> <p><b>Stato di conservazione</b> Il supporto si presenta ingiallito e imbarcato. Recto: <i>specchio d'argento</i> lungo i bordi. Verso: timbro a inchiostro, segni grafici a matita, depositi di carta.</p>		
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3267, 2925, 1622, 1531, 1444, 1398, 1333.									
XRF (%)									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	1,41	2,47	3,94	1,29	0	0,04	0,07	0	0

<b>C10</b>												
										<p><b>Stato di conservazione</b> Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di <i>specchio d'argento</i> presente sulla maggior parte della superficie. La carta è spessa, ritaglio da una cartolina.</p>		
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3278, 2920, 1626, 1535, 1448, 1400, 1333.												
XRF (%)												
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb			
0	0,79	39,59	3,45	1,15	1,05	0,07	1,89	0	0			

**C11**



**Stato di conservazione**

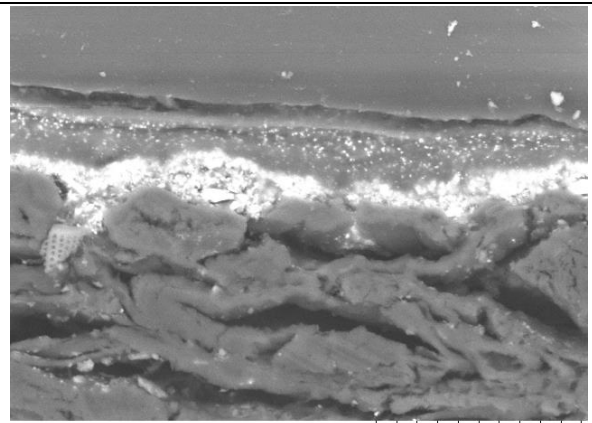
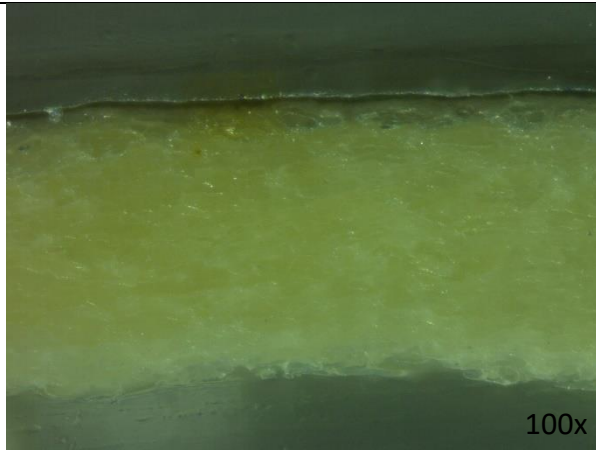
Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di *specchio d'argento* presente sulla maggior parte della superficie. La carta è spessa e rigida.

**ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 3273, 2924, 1628, 1535, 1446, 1400, 1331.

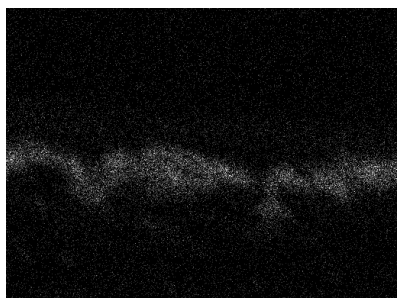
**XRF (%)**

Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
4,17	0	37,1	2,34	0,54	1,35	0,03	2,73	0	0

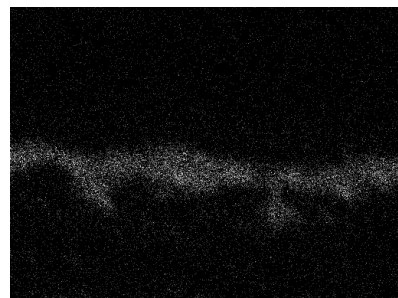
**STRATIGRAFIA**



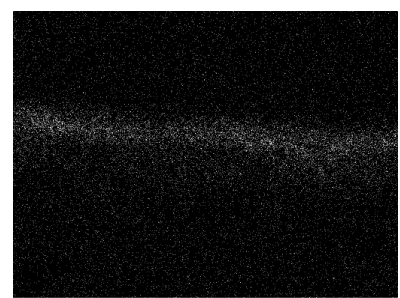
C11\_0001 2017/11/24 10:33 HL D7.2 x2.0k 30 um



40µm Sulfur Ka1



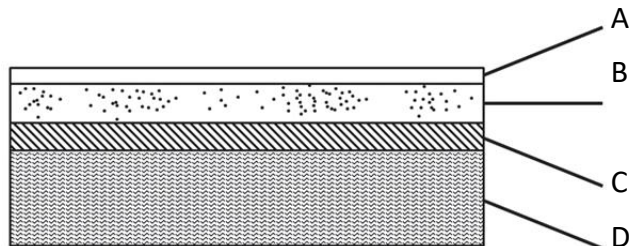
40µm Barium La1



40µm Silver La1

Descrizione stratigrafia:

- A – specchio d'argento
- B – particelle d'argento in gelatina
- C – strato di barite
- D – supporto cartaceo



**C12**



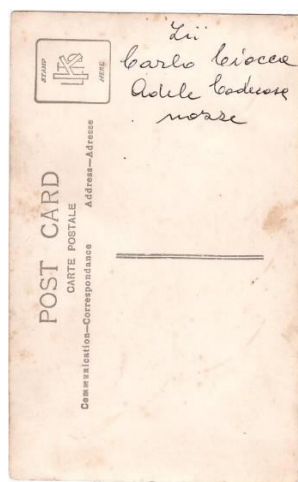
**Stato di conservazione**  
 Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di *specchio d'argento* presente sulla maggior parte della superficie. Si tratta di una cartolina postale quindi la carta è spessa. Sul verso sono presenti segni grafici a matita.

**ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 3271, 2922, 1628, 1535, 1446, 1400, 1334.

**XRF (%)**

Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	0,77	36,34	2,07	0,5	0,73	0,03	2,38	0	0

**C13**







**Stato di conservazione**  
 Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di *specchio d'argento* presente in alcune zone. Si nota un'area giallastra nella parte superiore della foto che può essere dovuta ad un errore durante lo sviluppo.




**ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 3278, 2925, 1626, 1536, 1451, 1388, 1339.

**XRF (%)**

Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	0,47	38,41	2,33	0,57	0	0,09	2,97	0	0,01



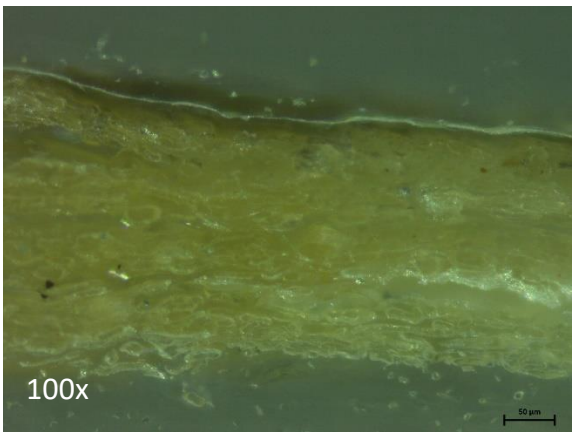
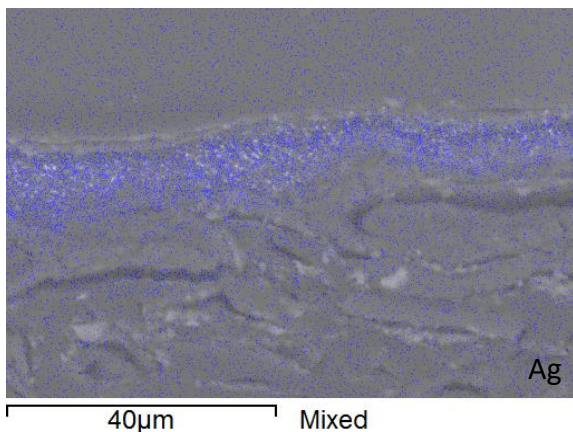
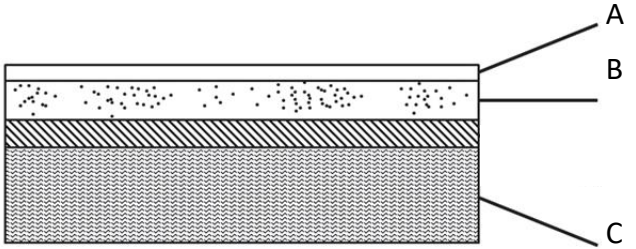
C14									
				<p><b>Stato di conservazione</b>            Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di <i>specchio d'argento</i> presente sulla maggior parte della superficie.</p>					
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3282, 2929, 1628, 1539, 1448, 1404, 1333.									
XRF (%)									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
2,93	0	43,65	8,83	0,55	1,79	0	2,34	0	0

CE1									
				<p><b>Stato di conservazione</b>            Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di <i>specchio d'argento</i> presente sulla maggior parte della superficie.</p>					
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3278, 2931, 1626, 1533, 1448, 1402, 1333.									
XRF (%)									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	0	31,2	0,54	0	0	0,08	2,68	0	0,01

CE2										
									<b>Stato di conservazione</b> Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di <i>specchio d'argento</i> presente sulle aree scure dell'immagine. La carta è spessa e rigida. Ritaglio di una cartolina.	
<b>ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):</b> 3278, 2931, 1628, 1535, 1446, 1402, 1333.										
XRF (%)										
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb	
0	1,06	39,68	2,44	0,27	0	0,04	6,49	0,01	0,2	

I campioni C8, C10, C11, C12, C13, C14, CE1, CE2 riportano lo stesso spettro infrarosso, quello della gelatina. Le analisi XRF mostrano la presenza di zolfo e bario che compongono la barite. Dal campione C11 è stato prelevato un campione per osservarne la stratigrafia (vedi scheda campione). Il microscopio ottico ha evidenziato una carta piuttosto compatta, chiara e regolare. Gli strati sovrastanti sono piuttosto sottili e uniformi. È evidente lo strato di emulsione più scuro per la presenza dei sali d'argento sensibilizzati. In superficie si distingue il riflesso che viene emesso dal sottile strato dello specchio d'argento. Tramite le immagini al SEM si possono osservare distintamente tutti gli strati. La mappatura di zolfo, bario e argento con sonda EDX, mostra come zolfo e bario si trovino nello stesso strato mentre l'argento è nello strato superiore, che corrisponde all'emulsione.

#### 4.1.6 Campioni C9 e C15

<b>C9</b>									
				<p><b>Stato di conservazione</b>            Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di <i>specchio d'argento</i> presente sulla maggior parte della superficie. La carta è spessa e rigida.</p>					
<p><b>ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):</b> 2378, 2924, 1628, 1535, 1446, 1400, 1334.</p>									
<b>XRF (%)</b>									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
2	2,95	7,89	5,77	2,5	0,69	0,04	0	0	0
<b>STRATIGRAFIA</b>									
									
<p>Descrizione stratigrafia:            A – specchio d'argento            B – particelle d'argento in gelatina            C – supporto cartaceo</p>									



### C15



#### Stato di conservazione

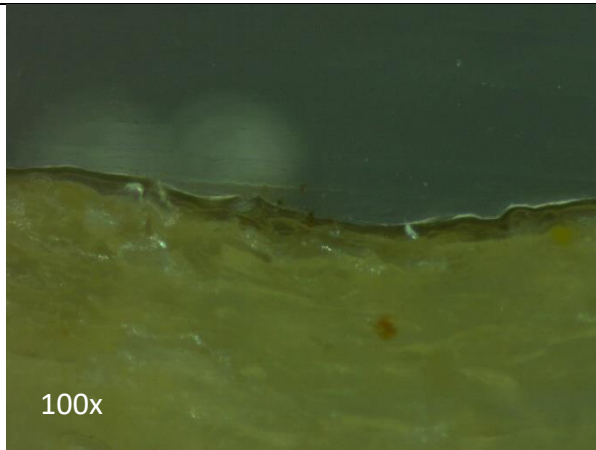
Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di *specchio d'argento* presente sui bordi della fotografia.

ATR-FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3280, 2929, 1626, 1533, 1446, 1400, 1334.

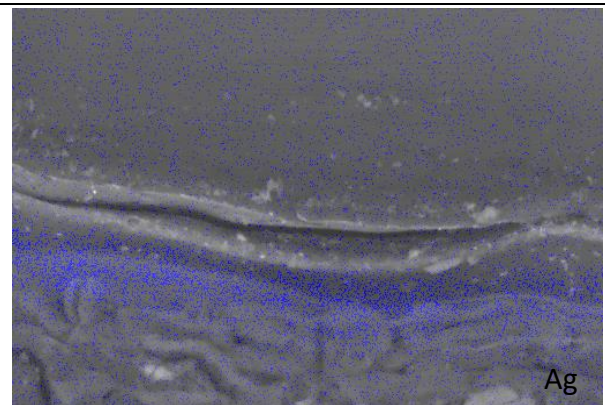
#### XRF (%)

Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	1,49	3,66	2,48	0,75	0,07	0,03	0	0,08	0,08

#### STRATIGRAFIA



100x



Ag

30µm

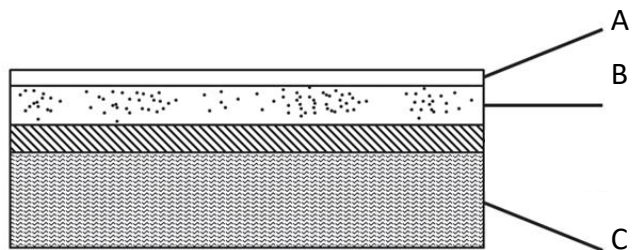
Mixed

Descrizione stratigrafia:

A – specchio d'argento



B – particelle d'argento in gelatina

C – supporto cartaceo

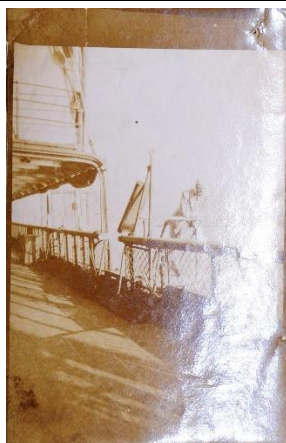


I campioni C9 e C15 hanno mostrato spettri ATR-FTIR con i picchi della gelatina. L'XRF non ha rilevato il bario in nessuno dei due campioni, quindi viene esclusa la presenza di barite. Il campione C15 mostra tracce di oro, indice di un trattamento di viraggio con questo elemento. Le dimensioni ridotte del campione C9 hanno fatto pensare ad un provino ottenuto per contatto da una pellicola fotografica. L'immagine del campione C15, invece, ha un aspetto particolarmente opaco e ruvido, si ipotizza essere stato realizzato appositamente. Da entrambi i campioni è stato prelevato un campione per analisi stratigrafiche. I campioni presentano la stessa stratigrafia: specchio d'argento in superficie, lo strato di emulsione in gelatina e il supporto cartaceo. È evidente lo strato di emulsione più scuro per la presenza dei sali d'argento sensibilizzati. In superficie si distingue il riflesso che viene emesso dal sottile strato dello specchio d'argento. Le mappature registrate con SEM-EDX mostrano la distribuzione dell'argento nello strato di gelatina (vedi schede dei campioni).

#### 4.1.7 Campioni POP1 e POP2

POP1									
				<b>Stato di conservazione</b> Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di <i>specchio d'argento</i> presente sulle zone scure dell'immagine e di una patina biancastra su tutta la superficie. La carta è piuttosto sottile.					
ATR-FTIR (cm <sup>-1</sup> ): 3278, 2925, 1628, 1535, 1446, 1402, 1334.									
XRF (%)									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	0,66	31,44	3,86	1,65	0	0,04	4,72	0	0,59

**POP2**



**Stato di conservazione**

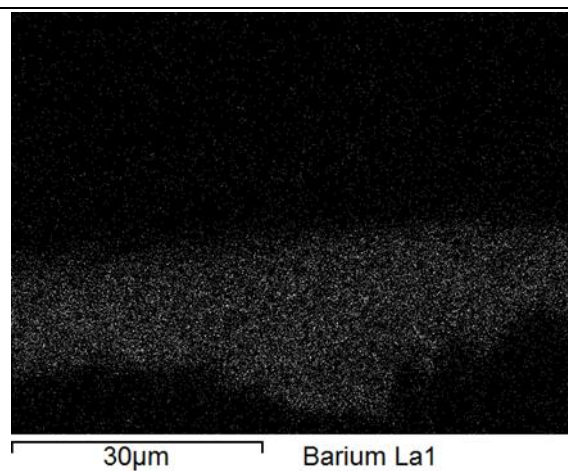
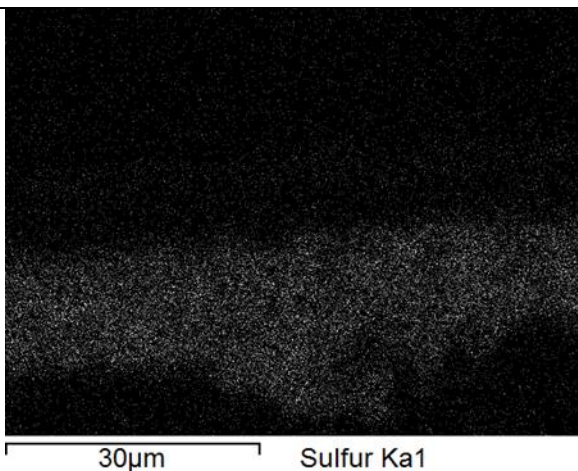
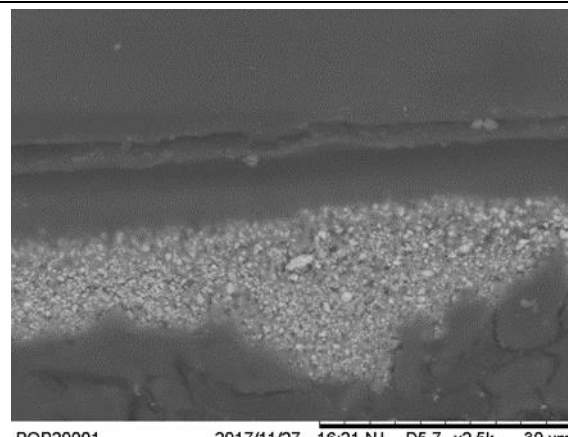
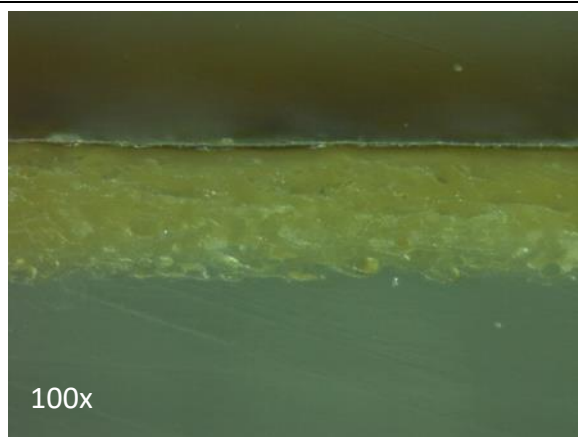
Buono stato di conservazione ad eccezione della presenza di *specchio d'argento* presente sulle zone scure dell'immagine e di una patina biancastra su tutta la superficie. La carta è piuttosto sottile come campione POP1.

**ATR-FTIR** (cm<sup>-1</sup>): 3284, 2927, 1623, 1533, 1442, 1397, 1331.

**XRF (%)**

Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	0	32,77	1,58	0,82	2,1	0,05	2,83	0,03	0,23

**STRATIGRAFIA**



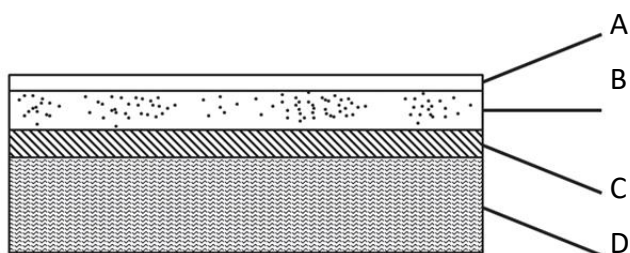
Descrizione stratigrafia:

A – protettivo superficiale in gelatina

B – particelle d'argento in gelatina

C – strato di barite

D – supporto cartaceo



I campioni POP1 e POP2 hanno spettro ATR-FTIR che corrisponde alla gelatina. La fluorescenza X mostra la presenza di barite in entrambi i campioni e nel campione POP2 si riscontra anche l'oro, proveniente da un viraggio. Questi campioni sono stati catalogati come stampe ad annerimento diretto (tecnica POP). In figura 18 è possibile notare la somiglianza nella distribuzione dei grani di argento tra il campione POP1 e un'immagine di riferimento. Anche lo spessore della carta, piuttosto esiguo, è una caratteristica di questo tipo di fotografie.

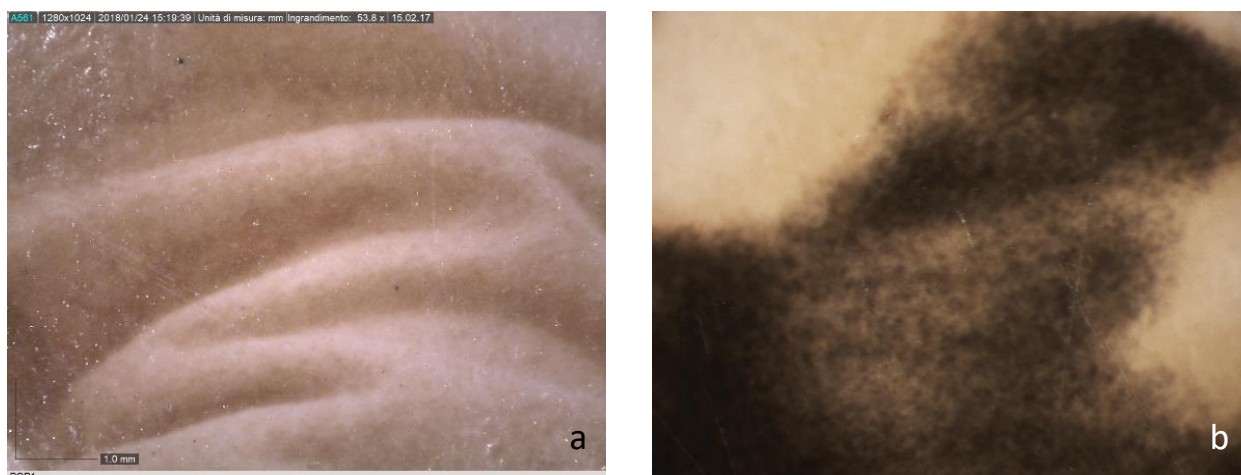





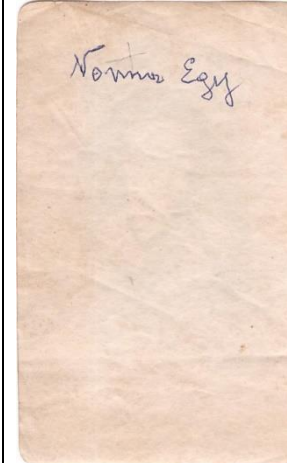


Figura 18. Campione POP1 ingrandimento a 50x (a) e campione di riferimento a 80x (b) (Stulik & Kaplan, 2013).

Un frammento è stato prelevato dal campione POP2. La sezione lucida realizzata corrisponde alla stratigrafia mostrata nella scheda del campione. Il microscopio ottico evidenzia una carta molto sottile con impasto piuttosto fine. È evidente lo strato di emulsione più scuro per la presenza dei sali d'argento sensibilizzati. In superficie si distingue il riflesso che viene emesso dal sottile strato dello specchio d'argento. Si nota a fatica invece lo strato di barite in quanto la cromia è la medesima della carta, ma viene evidenziato dall'analisi con SEM-EDX. La mappatura di zolfo e bario delinea chiaramente lo strato. Il segnale dell'argento invece risulta sempre molto debole, come nei risultati XRF. Si può quindi supporre che la quantità di argento necessaria per ottenere un'immagine sia minima.

#### 4.1.8 Campioni A1 e A2

A1									
			<b>Stato di conservazione</b> Lo stato di conservazione dell'emulsione è pessimo, l'immagine è molto sbiadita. Su tutta la superficie è presente una patina traslucida. La fotografia è stampata su carta sottile poi incollata su un cartoncino più spesso e rigido. Sul retro sono presenti residui di altra carta probabilmente provenienti da un ulteriore supporto.						
<b>ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):</b> emulsione: 3269, 2922, 1628, 1516, 1448, 1387; vernice protettiva: 3278, 2920, 1639, 1277, 1063, 843.									
XRF (%)									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
0	0	10,98	3,57	2,71	0	0,03	0	0,03	0

A2									
			<b>Stato di conservazione</b> La fotografia si presenta con numerose pieghe ma l'immagine è ben visibile. Sulle aree scure è presente lo <i>specchio d'argento</i> . La carta è sottile e tende ad arrotolarsi.						
<b>ATR-FTIR (cm<sup>-1</sup>):</b> 3273, 2931, 1628, 1533, 1450, 1390, 1311.									
XRF (%)									
Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Ag	Ba	Au	Pb
6,57	2,11	56,03	4,07	3,58	0,11	0,17	0	0,11	0,01

I campioni A1 e A2 sono gli unici il cui spettro è stato riconosciuto come albume. L'osservazione al microscopio delle caratteristiche dell'immagine (Figura 19) mostra somiglianze con questo tipo di tecnica di stampa, sia per l'aspetto dei grani d'argento, sia per l'aspetto della superficie. Infatti l'emulsione delle carte albuminate è caratterizzata da una particolare micro crettatura diffusa (Stulik & Kaplan, 2013), non presente nell'emulsione di gelatina.

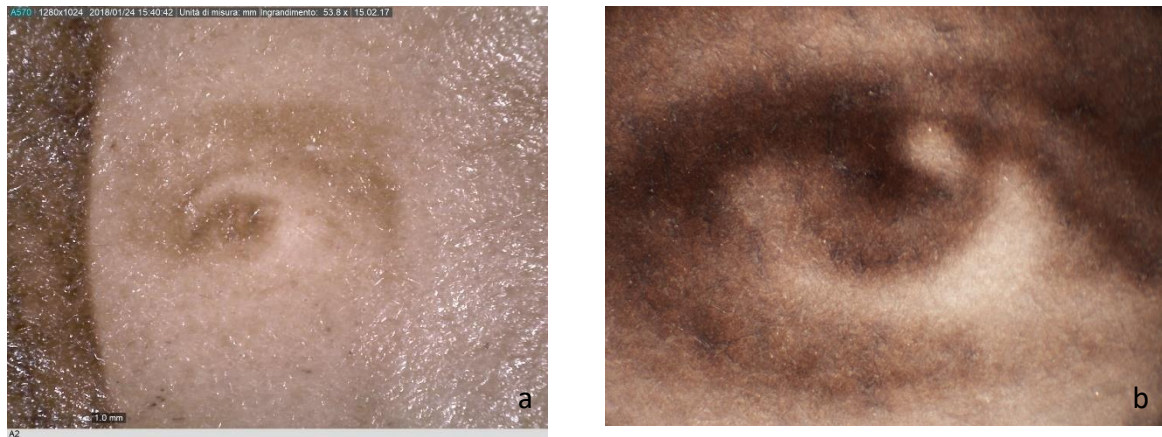


Figura 19. Campione A2 ingrandimento a 50x (a) e campione di riferimento a 40x (b) (Stulik & Kaplan, 2013).

Il campione A1 presenta una superficie lucida e opalescente che tramite analisi ATR-FTIR ha mostrato essere uno strato protettivo di collodio (nitrato di cellulosa, Figura 20). L'immagine si presenta molto sbiadita e probabilmente la vernice protettiva è stata apposta come tentativo di fermare il degrado dell'immagine. Anche questo strato tuttavia si mostra degradato e fragile.

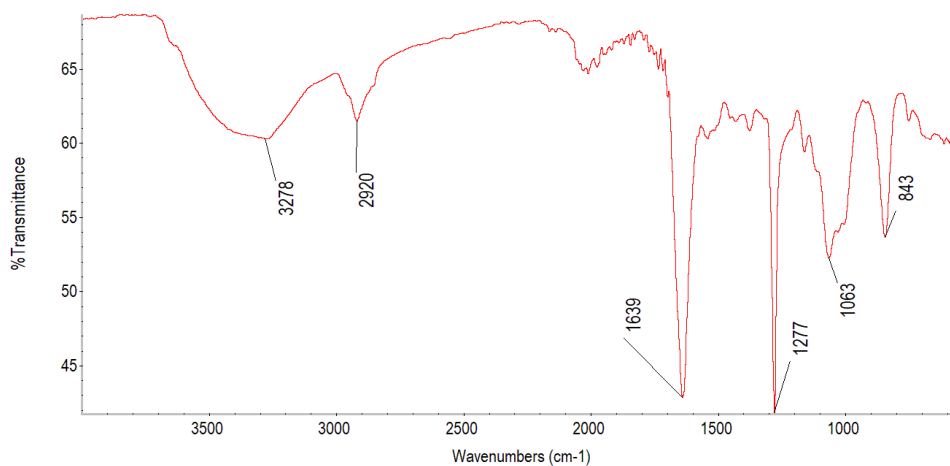


Figura 20. Spettro ATR-FTIR del campione A2, vernice protettiva al collodio.

## 4.2 Sperimentazione immunosensore elettrochimico

I campioni A1 e A2 presentano caratteristiche particolari. A1 è incollata ad un altro supporto cartaceo più spesso, A2 non ha un doppio supporto ma presenta un tipo di carta molto sottile. L'immagine di A1 è molto sbiadita e anche i tratti di A2 non sono più ben definiti; tuttavia la qualità delle immagini e la finezza dei tratti sono caratteristici e riconoscibili. Questi indizi infatti hanno fatto ipotizzare da subito che si trattasse di carte all'albumina. Le analisi ATR-FTIR (Figura 21) hanno evidenziato come gli spettri di gelatina e albumina siano a volte non distinguibili tra loro. Infatti differiscono solo per l'intensità di un picco (ammide III) e le caratteristiche dello spettro possono risentire delle situazioni di degrado dei campioni. L'utilizzo di una tecnica analitica più specifica può supportare i risultati più incerti.

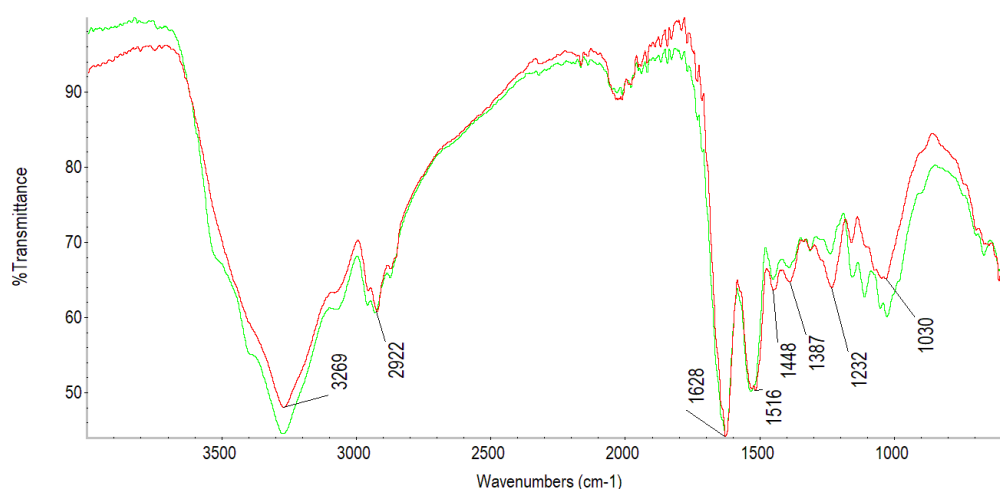


Figura 21. Spettri ATR-FTIR dei campioni A1 (rosso) e A2 (verde).

È sembrato utile e necessario sperimentare una tecnica che offrisse un supporto più specifico alle misure di spettrometria infrarossa. In questo caso è stato necessario il prelievo di un campione piuttosto consistente. Per evitare il prelievo e la distruzione del campione, sono stati eseguiti dei test di estrazione tramite apposizione di una goccia sulla superficie della fotografia. Purtroppo il metodo si è rivelato poco efficace in quanto, nonostante le precauzioni, la goccia tende ad evaporare e a penetrare nell'emulsione e nella carta sottostanti.

Sono stati indagati tramite immunosensore quattro diversi campioni:

- 1) un campione prelevato da A1;
- 2) un campione di carta albuminata e impressionata realizzato appositamente seguendo la preparazione tradizionale (vedi capitolo 2.2.1), utile al confronto con il campione degradato;
- 3) un secondo campione appena realizzato di carta albuminata ma non trattato con alogenuri d'argento, utile al confronto con il campione 2 per verificare eventuale cambiamenti causati dalla sensibilizzazione;

- 4) un campione prelevato da C5, una stampa alla gelatina, per ottenere un riscontro negativo.

In tabella 2 è riportato il peso dei campioni prelevati, compreso il supporto, e il volume di soluzione tampone PBS per facilitare l'estrazione dell'ovalbumina.

Tabella 2. Indicazioni campioni per analisi con immunosensore.

Campione	Quantità	Volume PBS
1	3.5 mg	50 $\mu$ L
2	5.3 mg	50 $\mu$ L
3	17.5 mg	150 $\mu$ L
4	17.1 mg	150 $\mu$ L

I campioni sono stati trattati con il procedimento descritto nel capitolo 3.2.7, e sottoposti a voltammetria ciclica (Figura 22). I risultati dei campioni 1, 2 e 3 non mostrano un ciclo elettrocatalitico completo: presentano un aumento del picco anodico che rimane visibile e la scomparsa del picco catodico. Il campione 4 è risultato negativo, con nessun tipo di modifica nel ciclo. Grazie a questo confronto si può affermare che i cambiamenti nei cicli dei campioni 1, 2 e 3 sono da considerare positivi. Probabilmente il trattamento che subisce l'albume nella fase di preparazione dell'emulsione (montatura a neve) denatura la proteina, che viene in parte riconosciuta tramite l'utilizzo di un anticorpo anti-OVA *policonale*. Nei campioni 2 e 3, la presenza o assenza degli alogenuri d'argento, non ha influenzato il risultato.

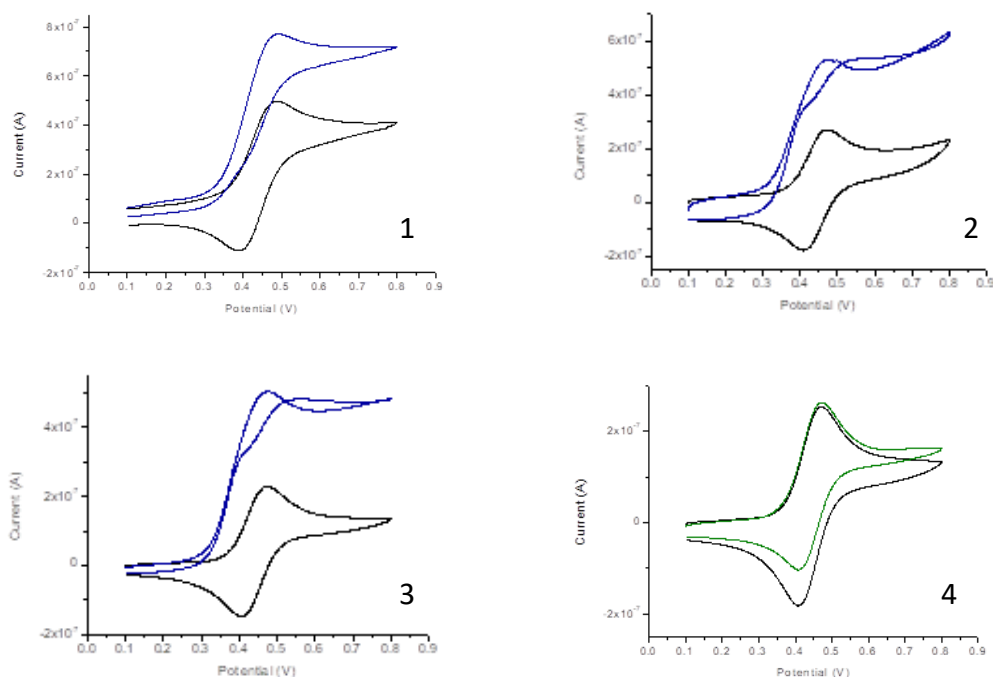


Figura 22. Voltammogrammi dei campioni 1, 2, 3, 4 analizzati con immunosensore NEE.



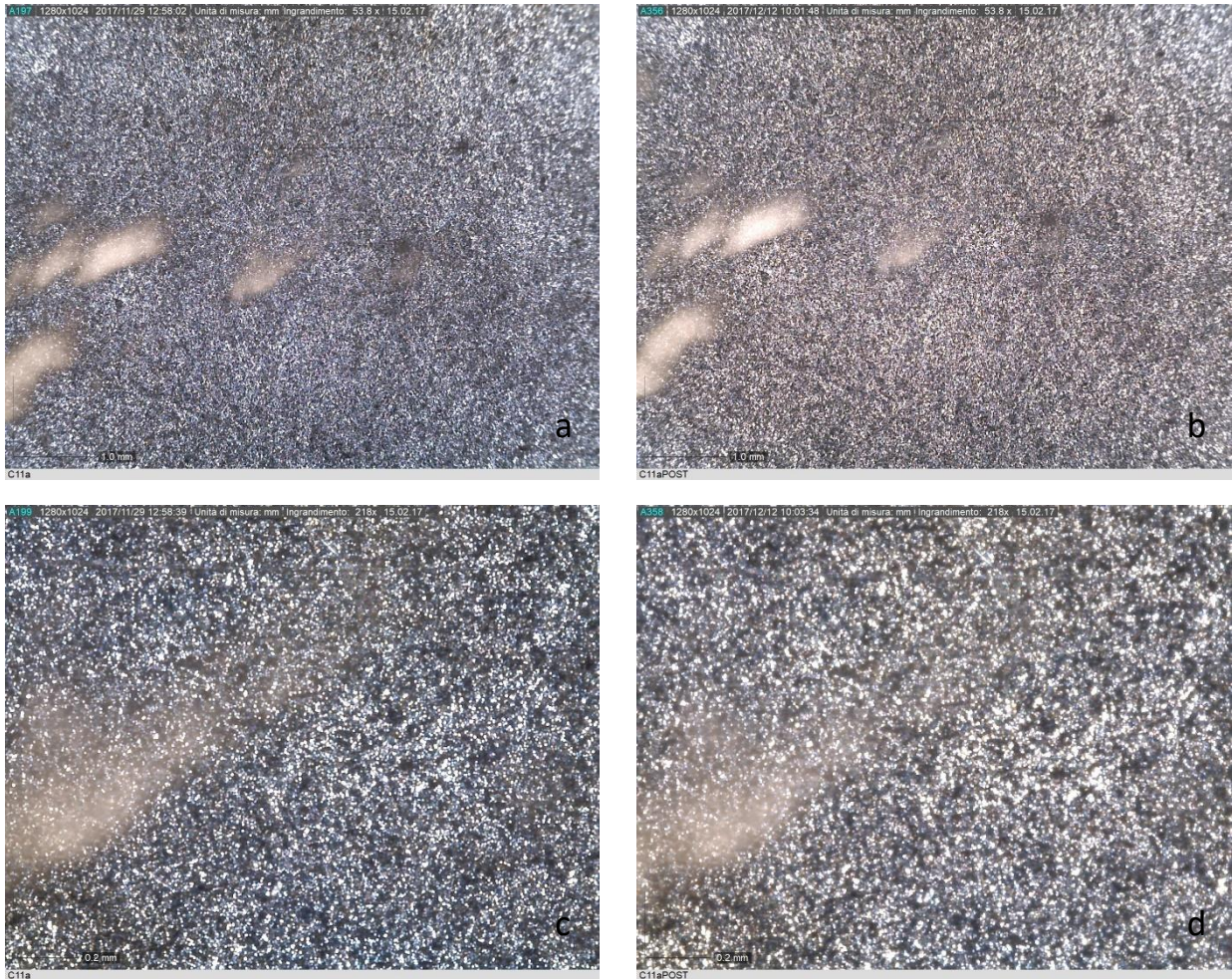
### 4.3 Trattamento con il plasma atmosferico

Il trattamento con il plasma atmosferico si è rivelato differente da campione a campione. La completa rimozione o riduzione dello specchio d'argento non è stata riscontrata. L'area dei campioni trattata corrisponde ad una finestra appositamente creata di 15x15mm, su cui si è lasciato agire la piuma di argon e idrogeno per tempi di circa 1 minuto, con flusso di azoto di 10L/min. Si è deciso di inserire all'interno del flusso una piccola percentuale di idrogeno per ottenere un effetto riducente sulle superfici dei campioni. L'obiettivo prefissato è quello di ridurre l'argento in stato ossidato del solfuro d'argento e riottenere argento metallico e la rimozione dello zolfo.

Durante i test è stato più volte possibile sentire il tipico odore dello zolfo, indice della presenza di molecole di solfuri nell'aria.

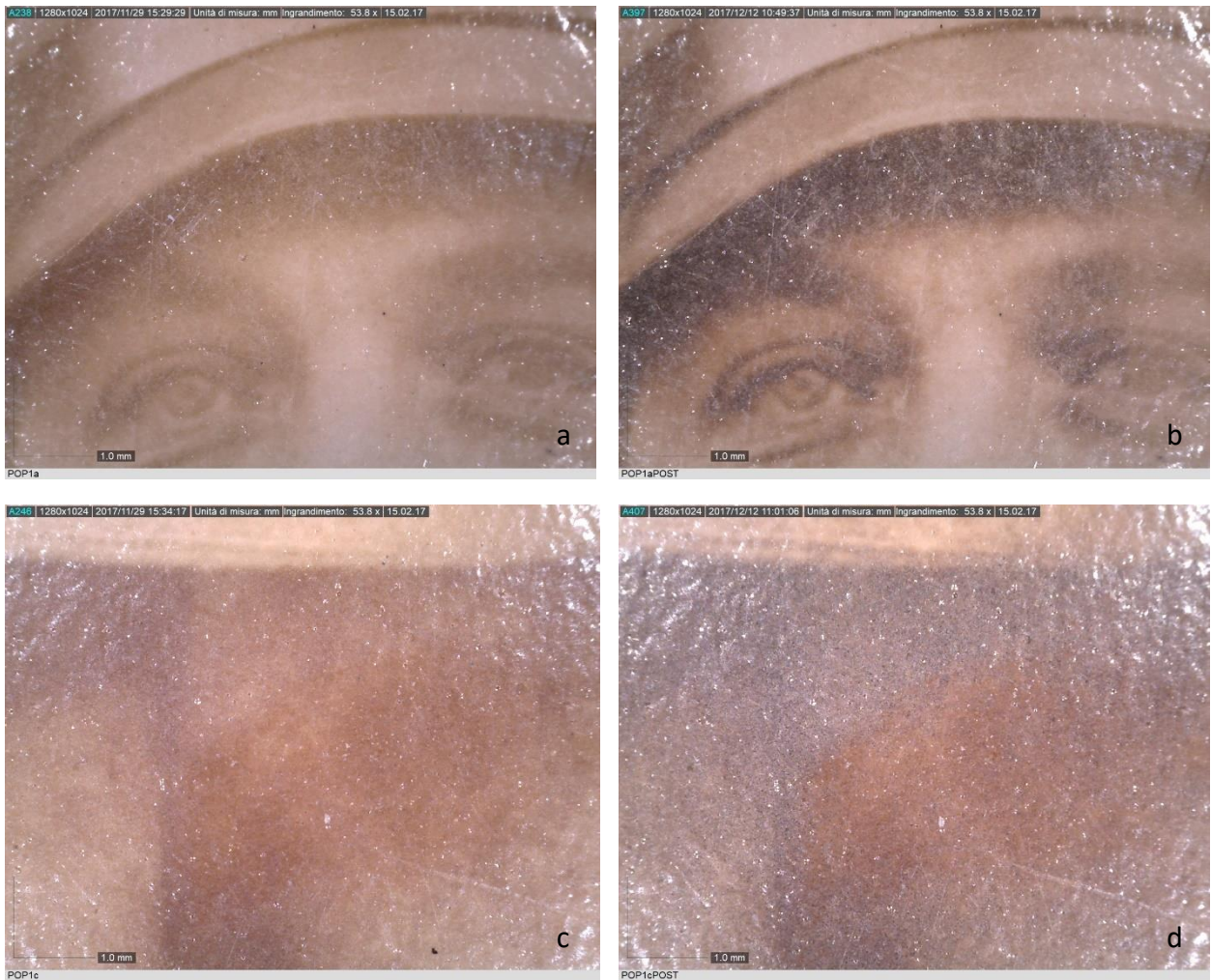
I campioni trattati sono stati: C6, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, POP1, POP2, A2, CE1, CE2. Tutti i campioni della Fondazione Cini sono stati trattati in quanto presentano diversi tipi di degrado evidenti: inchiostri, adesivi, specchio d'argento. È stato subito evidente che i depositi sulle fotografie quali inchiostri e adesivi sono di uno spessore troppo elevato affinché l'effetto delicato del plasma risulti efficace in una rimozione veloce e pratica. Il plasma infatti agisce su strati nanometrici di materia e ciò lo rende molto controllabile, qualità sempre importante nell'ambito dei beni culturali. L'unico degrado sul quale si è ottenuto un effetto apprezzabile anche a occhio è stato lo specchio d'argento.

I campioni C8, C11, C15, CE1 e CE2, dopo il trattamento su aree coperte da specchio d'argento, hanno mostrato un cambiamento visibile di tonalità: da un riflesso blu si è passati ad un giallo. Sono tutte stampe alla gelatina ed hanno in comune la morfologia della superficie, che appare granulosa (Figura 23).



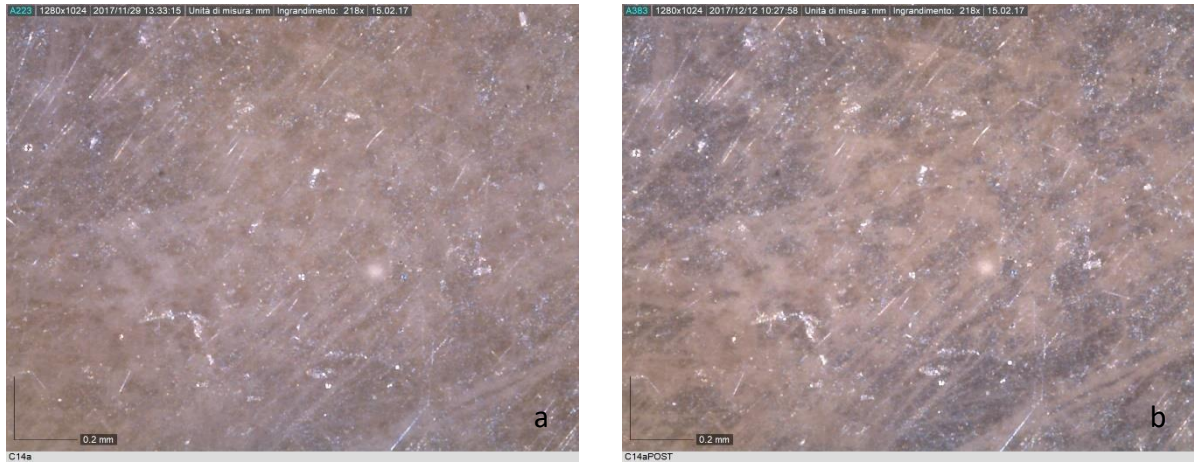
*Figura 23. Fotografie al microscopio digitale del campione C11 a 50x (a, b) e 200x (c, d), prima (a, c) e dopo (b, d) il trattamento al plasma.*

I campioni POP1 e POP2 sono ricoperti da un sottile strato protettivo di gelatina, che nel tempo si è rovinato, formando un leggero velo biancastro sopra l'immagine. L'azione molto delicata del plasma ha rimosso la superficie degradata di questo strato senza avere effetto sullo specchio d'argento sottostante. Un'azione prolungata del trattamento influisce negativamente sull'emulsione, annerendo la superficie (Figura 24).



*Figura 24. Fotografie al microscopio digitale del campione POP1 a 50x, prima (a, c) e dopo (b, d) il trattamento con plasma.*

Il campione C14 ha riportato un annerimento della zona trattata, visibile a occhio nudo (Figura 25). È stata effettuata una prova anche su una zona bianca, quindi senza specchio d'argento, e l'effetto è stato il medesimo. Questa fotografia presenta una superficie estremamente lucida. Il processo che ha subito per ottenere questo aspetto, può aver causato questo comportamento.



*Figura 25. Fotografie al microscopio digitale del campione C14 prima (a) e dopo (b) trattamento con plasma.*

Sui campioni restanti, C6, C9, C10, C12, C13, A2, il plasma non ha sortito un effetto visibile, ma tramite le misure con glossmetro e colorimetro si sono valutati quantitativamente leggeri cambiamenti post trattamento.

Le misure del grado di gloss si sono rivelate molto utili in quanto, come mostrato in tabella 3, in metà dei casi hanno mostrato un aumento dei valori, nell'altra metà una piccola diminuzione. Nel caso in cui il valore di grado di gloss aumenti, si può affermare che il plasma ha diminuito la rugosità della superficie. Nel caso in cui il valore diminuisce, la rugosità aumenta. Si evidenzia che i tempi di trattamento, tenuti costanti per avere misure comparabili, sono stati mantenuti bassi a causa della sensibilità di alcuni campioni. Sui campioni più resistenti è possibile testare tempi più lunghi per ottenere un effetto più intenso.

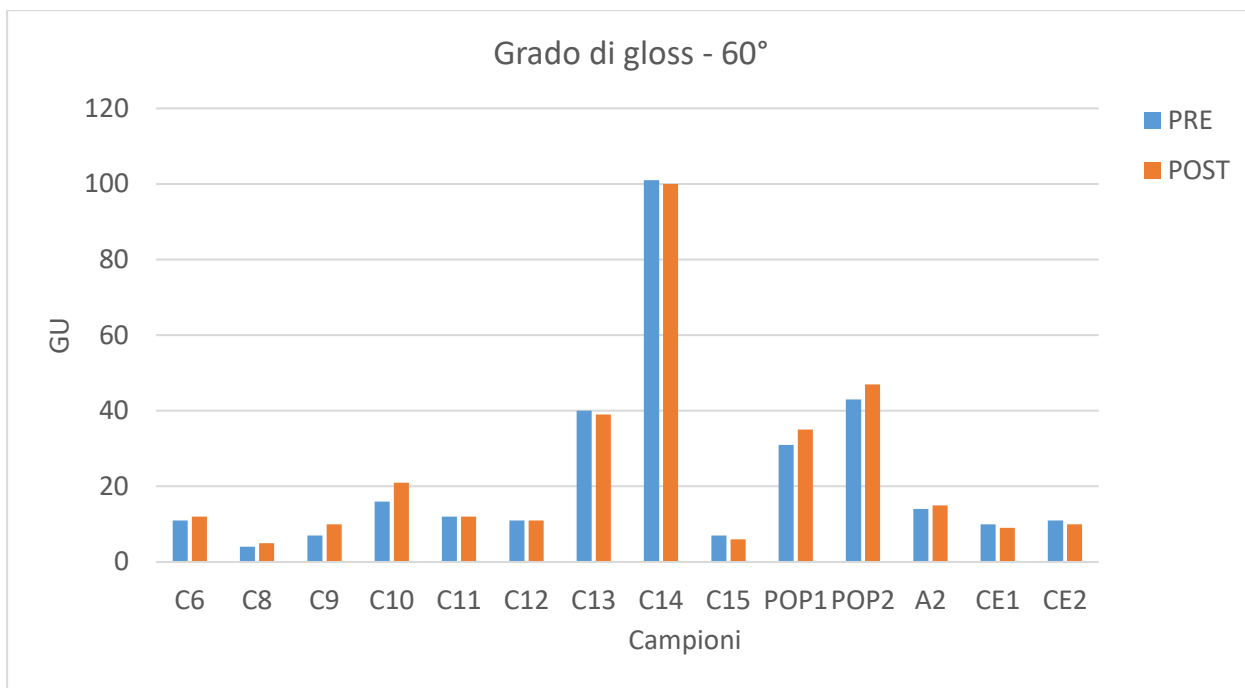


Figura 26. Istogrammi dei valori del grado di gloss prima (blu) e dopo (arancio) trattamento con plasma.

Per alcuni campioni (C6, C8, C10, C12) il colorimetro ha evidenziato un aumento del parametro  $L^*$  che corrisponde alla luminosità della superficie. I campioni C14, C15, A2, CE1 e CE2 invece hanno mostrato una diminuzione del parametro  $L^*$ . Da notare che i campioni C8 e C15, che mostrano  $\Delta E$  più alto, hanno comportamento di questo parametro opposto: per C8 aumenta, per C15 diminuisce. Anche i parametri di colore  $a^*$  e  $b^*$  subiscono variazioni; le più evidenti si riscontrano in un aumento del parametro  $b^*$ , ovvero una tendenza al giallo.

Tabella 3. Parametri colorimetrici prima e dopo trattamento con plasma.

Campione	Non trattato				Trattato con plasma				
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Gloss	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$	Gloss
C6	29,5	0,4	-0,5	11	31,1	0,2	-0,7	1,6	12
C8	36,2	-0,4	-5	4	42,4	-1,2	0	8,1	5
C9	41,6	0,4	4,3	7	41,2	0,4	3,8	0,6	10
C10	45,4	-0,2	1	16	46,3	0,1	1,3	1	21
C11	46,1	-1,6	-1,8	12	46,3	-0,5	0,7	2,7	12
C12	37	-0,1	-0,6	11	38,3	-0,1	0,4	1,7	11
C13	39	1,8	8,4	40	39,2	1,7	8,2	0,4	39
C14	57,8	-0,2	1,9	101	55,1	0,3	2,8	3	100
C15	56,5	2,5	1,7	7	49,4	3,8	6,1	8,5	6

POP1	62	4	16,6	31	62,2	4,2	16,5	0,3	35
POP2	45,2	8	13,1	43	45,7	6	10	3,7	47
A2	57,2	6,1	19	14	55,6	5,1	17,1	2,7	15
CE1	58,6	3,7	15,4	10	54,3	3,2	13,1	5	9
CE2	57,8	2,4	8,7	11	55,3	2,1	9,3	2,5	10

## 5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono sfruttate specifiche tecniche analitiche per la caratterizzazione di campioni fotografici su carta.

La microscopia ottica e digitale ha garantito una prima valutazione delle tecniche di stampa utilizzate per ottenere le fotografie oggetto di studio. Ha inoltre permesso di rilevare la presenza di eventuali cambiamenti morfologici in seguito a trattamento con plasma atmosferico delle superfici. La tecnica ATR-FTIR è stata fondamentale per il riconoscimento delle emulsioni fotografiche mentre la fluorescenza ai raggi X e l'analisi EDX hanno permesso di rilevare la presenza dello strato di barite e le caratteristiche dello specchio d'argento. Le misure di gloss e le misure colorimetriche, effettuate prima e dopo il trattamento al plasma dei campioni, hanno permesso di quantificare le variazioni registrate nei parametri di brillantezza e nei parametri colorimetrici delle aree trattate. Infine l'analisi con immunosensore ha permesso un riscontro specifico nell'indagine sulle carte albuminate.

Le tecniche di indagine hanno permesso di evidenziare come ogni campione presenti caratteristiche specifiche. Questo si riscontra nella differenza azione del plasma sulle diverse superfici.

## 6 Bibliografia

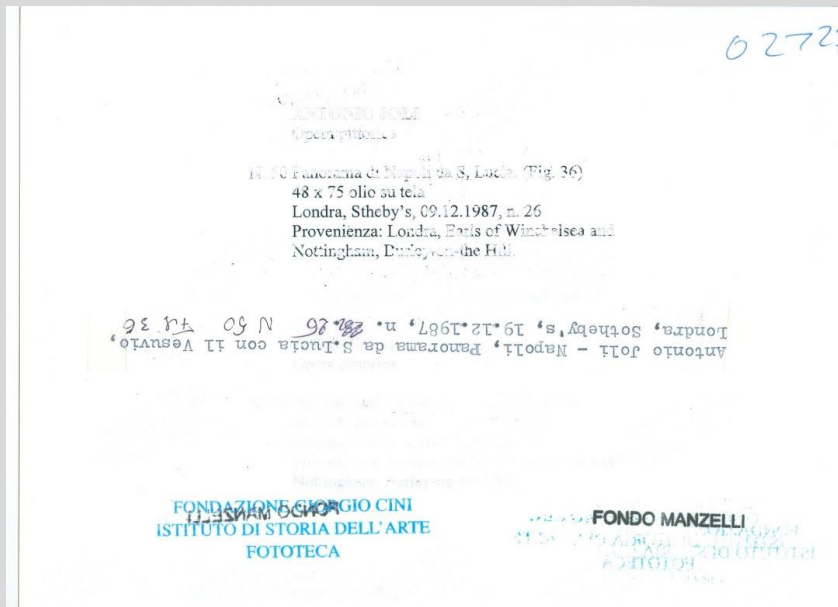
- Bottari, F. (2011). Sviluppo di un biosensore elettrochimico per l'identificazione delle tempere a base d'uovo. Venezia: Università Ca' Foscari, Tesi di Laurea.
- Bottari, F., Olivieri, P., & Ugo, P. (2014). Electrochemical immunosensor based on ensembles of nanoelectrodes for immunoglobulin IgY detection: application to indentify hen'egg yolk in tempera paintings. *Bioelectrochemistry and Bioelectronics*, 52.
- Brunello, L. (2017). Caratterizzazione di negativi fotografici d'Archivio mediante tecniche analitiche non invasive e sperimentazione di tecniche di pulitura mediante plasma atmosferico. Venezia: Università Ca' Foscari, Tesi di Laurea.
- Cartier-Bresson, A. (2008). *Le vocabulaire technique de la photographie*. Paris: Marval.
- Delva, A. (2015). Diagnostica non invasiva su dagherrotipi americani ottocenteschi e sperimentazione di tecniche di pulitura mediante plasma atmosferico. Venezia, VE, Italia: Università Ca' Foscari, Tesi di Laurea.
- Derrick, M. R., Stulik, D., & Landry, J. M. (1999). *Scientific Tools for Conservation. Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles, USA: The Getty Conservation Institute.
- Di Pietro, G. (2004, Ottobre). A local microscopic model for the formation of silver mirroring on black and white photographs. Canberra, Australia: National Museum of Australia.
- Feldman, L. H. (1981). Discoloration of black and white photographic prints. *Journal of Applied Photographic Engeneering* 7.
- Gaetani, C. (2017). Nanostructured elettrochemical immunosensors for the identification of egg proteins: Immunoglobulin Y and Ovalbumin - application to cultural heritage and food analysis. Venezia, VE, Italia: Università Ca' Foscari, tesi di dottorato.
- Hendriks, K. B. (1984). *The preservation and restoration of photographic materials in archives and libraries: a RAMP study with guidelines*. Paris: Records and Archives Management Program, UNESCO.
- Henn, R. W., & Wiest, D. G. (1963). Microscopic spots in processed microfilms: their nature and prevention. *Photographic Science and Engineering* 7.
- Henrdiks, K. B. (1991). *Fundamentals of photograph conservation: a study guide*. Toronto: Lugus publications.
- Lavédrine, B. (2009). *Photographs of the Past: Process and Preservation*. Getty Publications.
- Lu, X., Larussi, M., & Puech, V. (2012). On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. *Plasma Sources Science and Technology*, 21.
- Newhall, B. (1982). *Storia della fotografia*. New York, USA: The Museum of Modern Art.



- Nielsen, U. B., & Lavedrine, B. (1993). Etude du miroir d'argent sur les photographies. In Les documents graphiques et photographiques. Paris: Archives nationales.
- Residori, L. (2009). Fotografia. Materiali fotografici, processi e tecniche, degradazione, analisi e diagnosi. Padova: Casa editrice il prato.
- Residori, L., Botti, L., & Ronci, P. (1978). Determinazione del tiosolfato residuo sulle pellicole fotografiche: confronto tra il metodo iodio-amilosio e blu di metilene. Roma, Italia: Bollettino dell'Istituto Centrale per la Patologia del Libro, XXXIX.
- Rogers, D. (2007). The Chemistry of Photography: From Classical to Digital Technologies. Royal Society of Chemistry.
- Seccaroni, C., & Moioli, P. (2004). Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome. Firenze: Nardini Editore.
- Stulik, D. C., & Kaplan, A. (2013). *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, J. Paul Getty Trust.
- Verga Falzacappa, E. (2011). Studio della rimozione mediante plasma atmosferico di prodotti polimerici di sintesi da superfici lapidee. Venezia: Università Ca' Foscari, Tesi di Laurea.

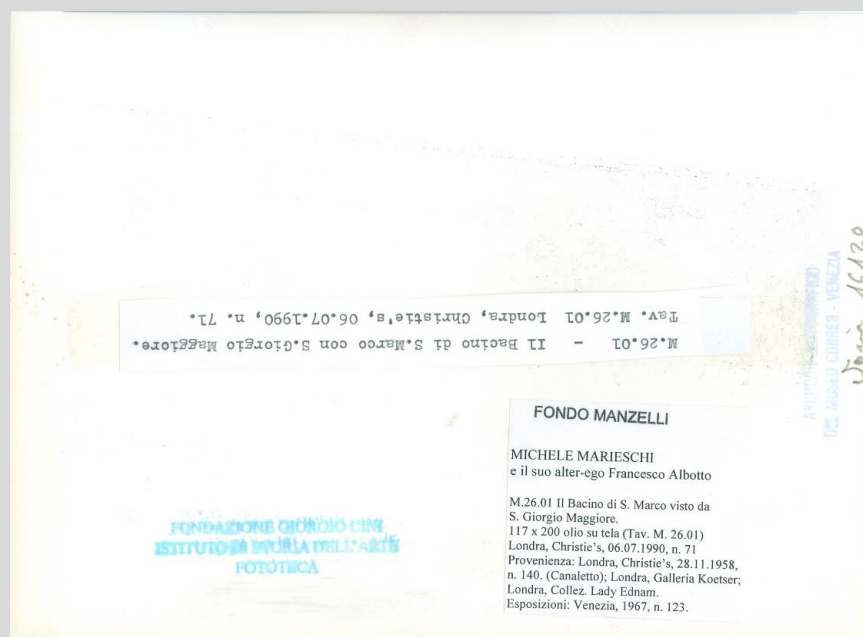
## Appendice 1

C1



Provenienza	Soggetto	Data/epoca	Ipotesi procedimento	Dimensioni
Fondazione Cini, Fondo Manzelli	Opera pittorica di Antonio Joli	Seconda metà '900	Sviluppo a gelatina	H = 15,2 cm L = 20,2 cm

C2



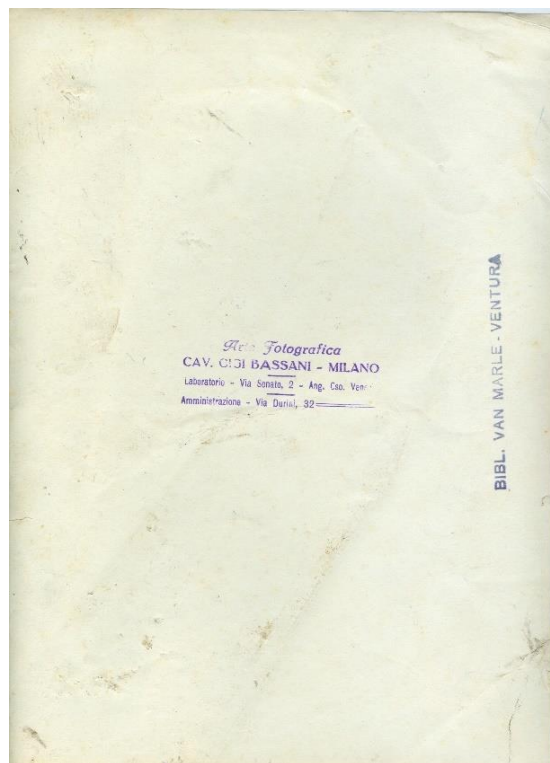
Provenienza	Soggetto	Data/epoca	Ipotesi procedimento	Dimensioni
Fondazione Cini, Fondo Manzelli	Opera pittorica di Michele Marieschi	Seconda metà '900	Sviluppo a gelatina	H = 17,7 cm L = 23,9 cm

C3



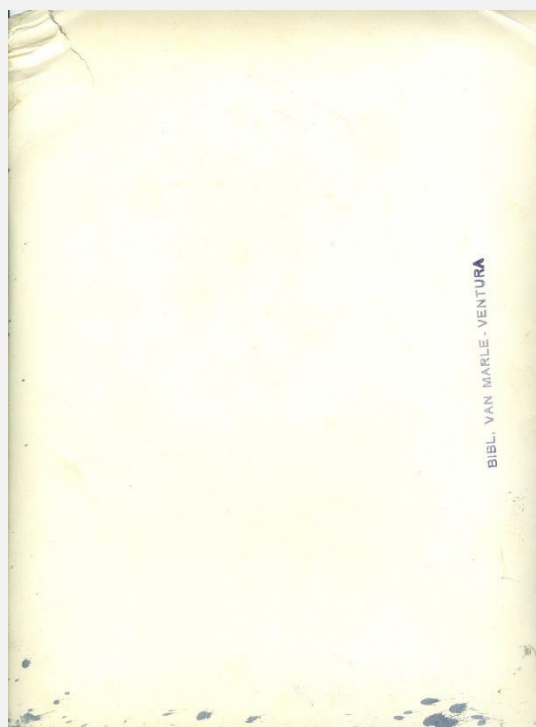
<b>Provenienza</b> Fondazione Cini, Fondo Van Marle-Ventura	<b>Soggetto</b> Crocifisso ligneo	<b>Data/epoca</b> Fine '800 – 1949	<b>Ipotesi procedimento</b> Carta salata (calotipia)	<b>Dimensioni</b> H = 23,9 cm L = 17,9 cm
--	--------------------------------------	---------------------------------------	--	---

C4



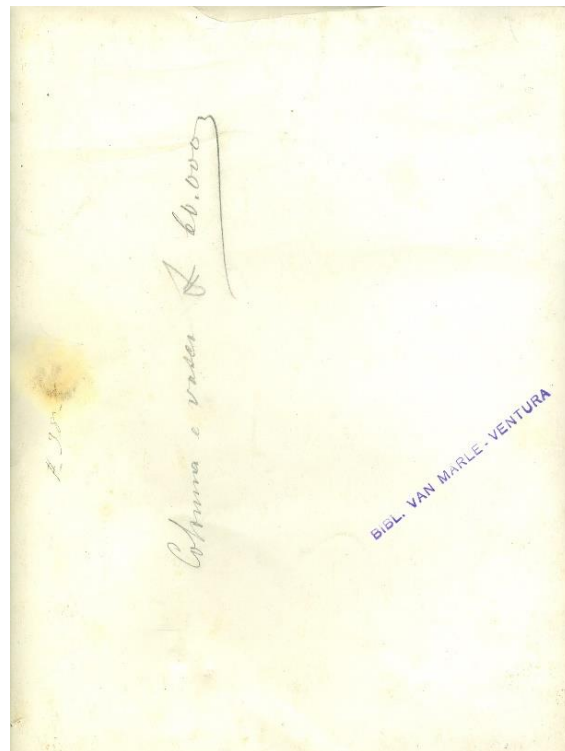
<b>Provenienza</b> Fondazione Cini, Fondo Van Marle-Ventura	<b>Soggetto</b> Caminetto decorato e due figure	<b>Data/epoca</b> Fine '800 – 1949	<b>Ipotesi procedimento</b> Sviluppo a gelatina	<b>Dimensioni</b> H = 23,6 cm L = 17,5 cm
--	--	---------------------------------------	---	---

C5



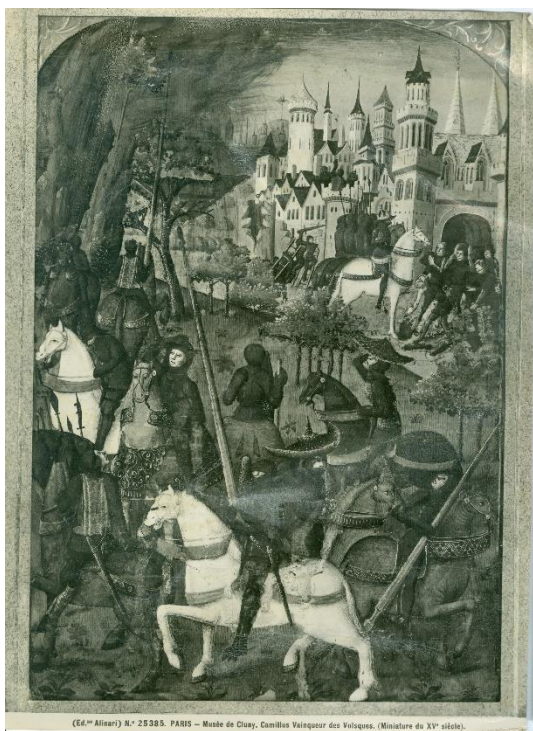
<b>Provenienza</b> Fondazione Cini, Fondo Van Marle-Ventura	<b>Soggetto</b> Sedia imbottita decorata	<b>Data/epoca</b> Fine '800 – 1949	<b>Ipotesi procedimento</b> Sviluppo a gelatina	<b>Dimensioni</b> H = 25,5 cm L = 19,1 cm
--	--	---------------------------------------	---	---

C6

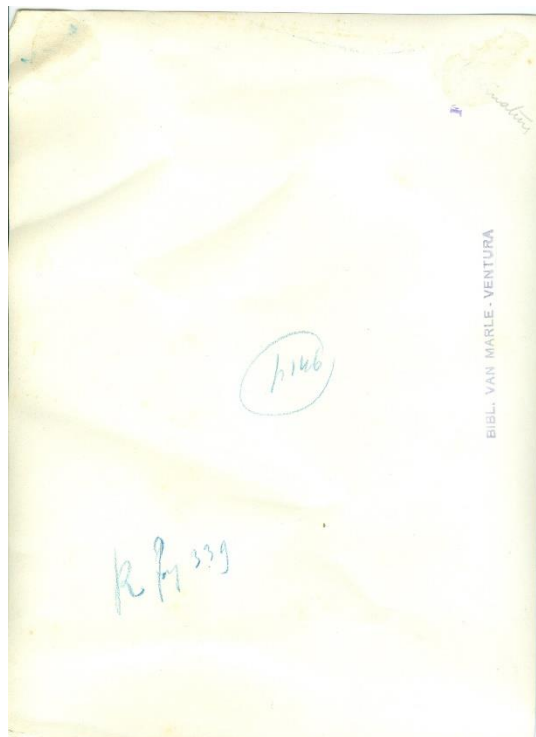


<b>Provenienza</b> Fondazione Cini, Fondo Van Marle-Ventura	<b>Soggetto</b> Colonna con capitello	<b>Data/epoca</b> Fine '800 – 1949	<b>Ipotesi procedimento</b> Sviluppo a gelatina	<b>Dimensioni</b> H = 23,9 cm L = 18,4 cm
--	---	---------------------------------------	---	---

C7



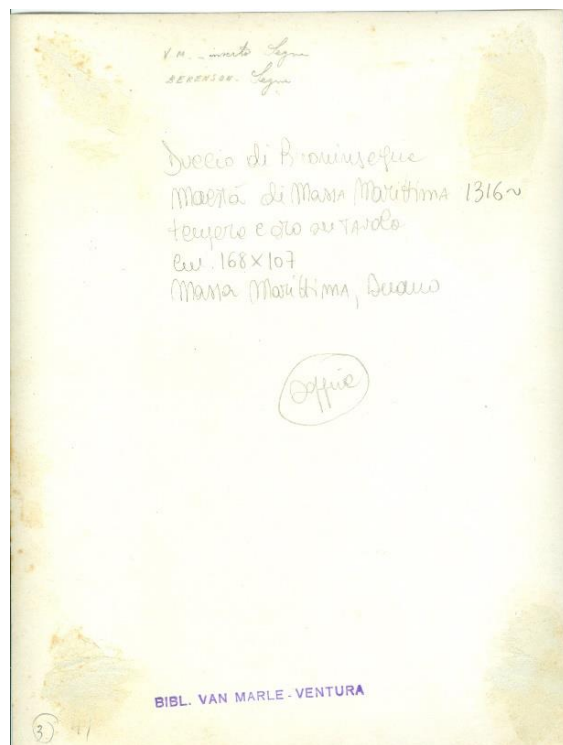
(Ed. Alfieri) N.° 25385. PARIS — Musée de Clugny, Camille Voliquoz des Voliquoz. (Miniature de XV<sup>e</sup> siècle).



Provenienza	Soggetto	Data/epoca	Ipotesi procedimento	Dimensioni
Fondazione Cini, Fondo Van Marle-Ventura	Miniatura del XV secolo. Scena con cavalieri e castello	Fine '800 – 1949	Sviluppo a gelatina	H = 25,6 cm L = 19 cm



C8



Provenienza	Soggetto	Data/epoca	Ipotesi procedimento	Dimensioni
Fondazione Cini, Fondo Van Marle-Ventura	Maestà di Duccio (attr.), Cattedrale di Massa Marittima	Fine '800 – 1949	Sviluppo a gelatina	H = 25,7 cm L = 19,7 cm

C9



<b>Provenienza</b> Famiglia Borroni – Codecasa	<b>Soggetto</b> Ritratto di ragazza – busto	<b>Data/epoca</b> Anni '20 del novecento	<b>Ipotesi procedimento</b> Sviluppo a gelatina	<b>Dimensioni</b> H = 3,5 cm L = 4,5 cm
--	---	--	---	---

C10



**Provenienza**  
Famiglia Borroni  
– Codecasa

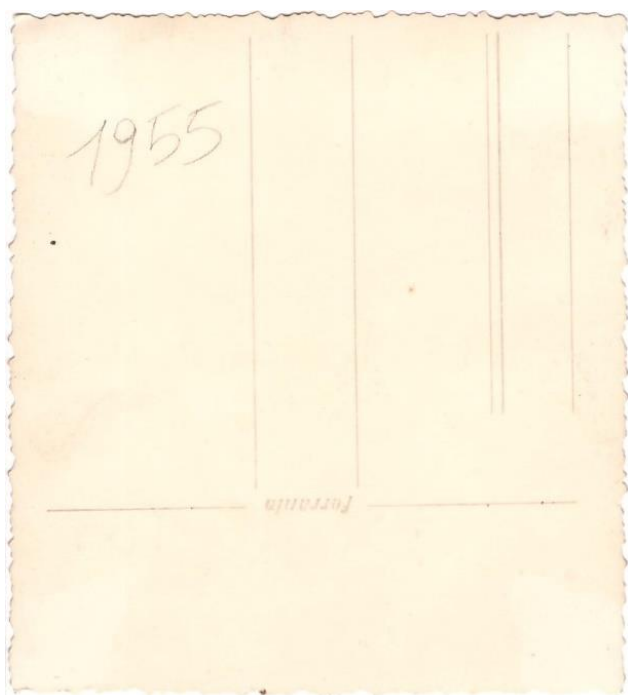
**Soggetto**  
Ritratto di  
ragazzo – figura  
intera

**Data/epoca**  
Anni '20 del  
novecento

**Ipotesi  
procedimento**  
Sviluppo a  
gelatina

**Dimensioni**  
H = 10,4 cm  
L = 4,2 cm

C11



<b>Provenienza</b> Famiglia Borroni – Codecasa	<b>Soggetto</b> Ritratto di ragazza – figura intera	<b>Data/epoca</b> 1955	<b>Ipotesi procedimento</b> Sviluppo a gelatina	<b>Dimensioni</b> H = 9,5 cm L = 8,5 cm
--	--	---------------------------	---	---

C12



**Provenienza**  
Famiglia Borroni  
- Codecasa

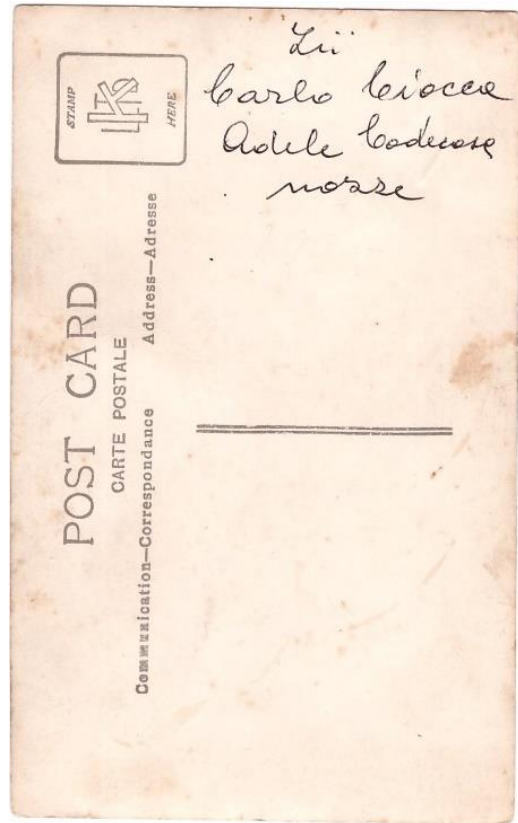
**Soggetto**  
Ritratto di  
ragazzo - busto

**Data/epoca**  
1925

**Ipotesi  
procedimento**  
Sviluppo a  
gelatina

**Dimensioni**  
H = 13,4 cm  
L = 8,4 cm

C13



**Provenienza**  
Famiglia Borroni  
– Codecasa

**Soggetto**  
Ritratto di  
coppia di sposi –  
figura intera

**Data/epoca**  
Anni '30 del  
novecento

**Ipotesi  
procedimento**  
Sviluppo a  
gelatina

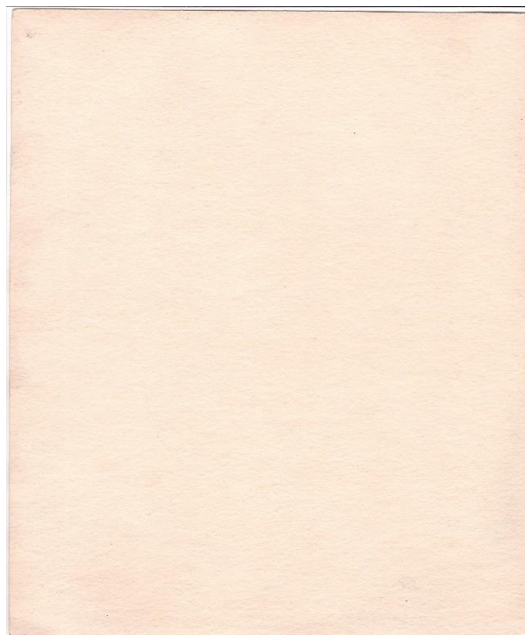
**Dimensioni**  
H = 13,6 cm  
L = 8,5 cm

C14



<b>Provenienza</b> Collezione privata	<b>Soggetto</b> Montagna innevata	<b>Data/epoca</b> Sconosciuta	<b>Ipotesi procedimento</b> Sviluppo a gelatina	<b>Dimensioni</b> H = 6,4 cm L = 10,5 cm
---	---	----------------------------------	---	--

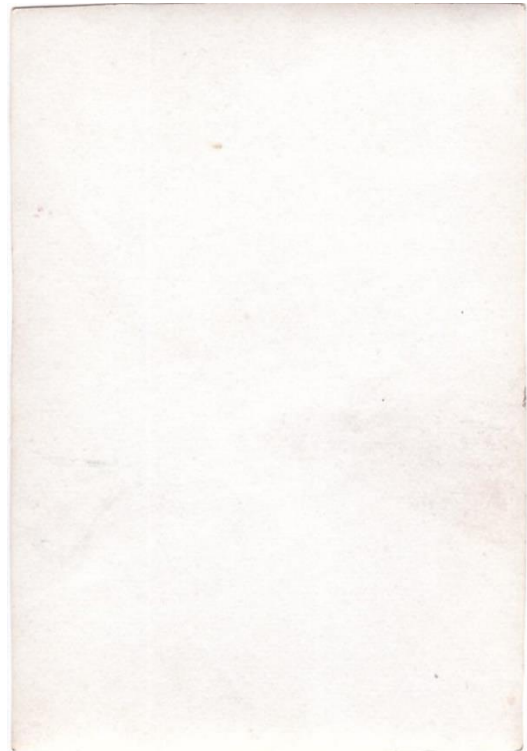
C15



<b>Provenienza</b> Collezione privata	<b>Soggetto</b> Figure su prato	<b>Data/epoca</b> Sconosciuta	<b>Ipotesi procedimento</b> Sviluppo a gelatina	<b>Dimensioni</b> H = 16,6 cm L = 13,8 cm
---	------------------------------------	----------------------------------	---	---



POP1



<b>Provenienza</b> Collezione privata	<b>Soggetto</b> Ritratto di uomo in uniforme	<b>Data/epoca</b> Sconosciuta	<b>Ipotesi procedimento</b> Annerimento diretto a gelatina – POP	<b>Dimensioni</b> H = 8,3 cm L = 5,7 cm
---	--	----------------------------------	---	---

POP2



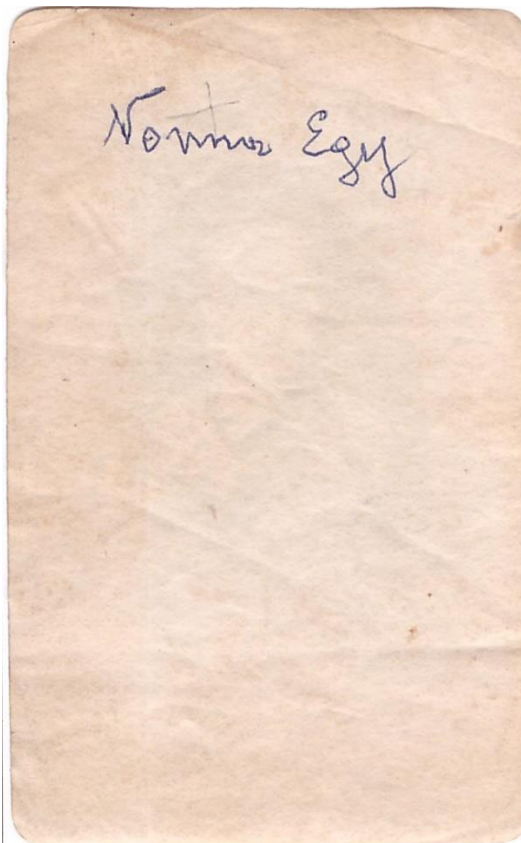
<b>Provenienza</b> Collezione privata	<b>Soggetto</b> Uomo su barca	<b>Data/epoca</b> Sconosciuta	<b>Ipotesi procedimento</b> Annerimento diretto a gelatina – POP	<b>Dimensioni</b> H = 9 cm L = 6 cm
---	----------------------------------	----------------------------------	---	---

A1



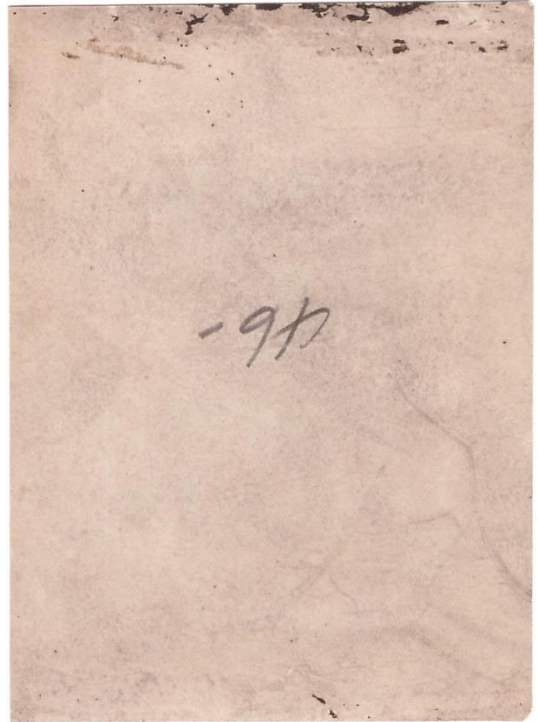
<b>Provenienza</b> Collezione privata	<b>Soggetto</b> Ritratto di donna - busto	<b>Data/epoca</b> Sconosciuta	<b>Ipotesi procedimento</b> Annerimento diretto su carta albuminata	<b>Dimensioni</b> H = 8,9 cm L = 5,5 cm
---	---	----------------------------------	--	---

A2



<b>Provenienza</b> Collezione privata	<b>Soggetto</b> Ritratto di donna - busto	<b>Data/epoca</b> Sconosciuta	<b>Ipotesi procedimento</b> Annerimento diretto su carta albuminata	<b>Dimensioni</b> H = 8,8 cm L = 5,5 cm
---	---	----------------------------------	--	---

CE1



**Provenienza**

Collezione  
privata

**Soggetto**

Ritratto di due  
donne con  
cavallo

**Data/epoca**

Sconosciuta

**Ipotesi**

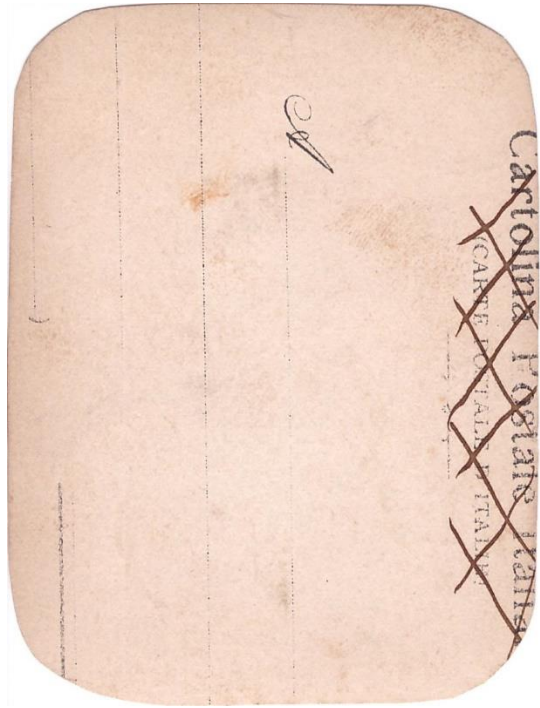
**procedimento**

Sviluppo a  
gelatina

**Dimensioni**

H = 10,3 cm  
L = 7,6 cm

CE2



**Provenienza**  
Collezione  
privata

**Soggetto**  
Ritratto di  
coppia

**Data/epoca**  
Sconosciuta

**Ipotesi  
procedimento**  
Sviluppo a  
gelatina

**Dimensioni**  
H = 9,6 cm  
L = 7,2 cm

## **Ringraziamenti**

Ringrazio il mio relatore il professor Paolo Ugo per la possibilità che mi ha offerto di lavorare con nuove tecnologie all'avanguardia.

Ringrazio la mia correlatrice la dottoressa Giulia Gheno per la grande professionalità, pazienza e disponibilità.

Ringrazio il dottor Paolo Scopece e il dottor Emanuele Verga Falzacappa di Nadir S.r.l. per il supporto nei trattamenti con il plasma e la loro grande competenza e simpatia.

Ringrazio il professor Renzo Ganzerla per avermi supportato nelle analisi ATR-FTIR e XRF. Grazie anche per il sostegno ricevuto personalmente in tutti questi anni.

Ringrazio la professoressa Balliana per il supporto di analisi ATR-FTIR con enorme pazienza e per la disponibilità degli strumenti di laboratorio.

Ringrazio la dottoressa Angela Maria Stortini per il supporto alle analisi SEM-EDX.

Ringrazio la professoressa Ligia Maria Moretto e il professor Emilio Orsega per il supporto con lo spettrocolorimetro.

Ringrazio la dottoressa Chiara Gaetani per il supporto nelle analisi con immunosensore.

Ringrazio la Fondazione Giorgio Cini di Venezia per il prestito di materiale fotografico.

Ringrazio Alberto Novo per avermi fornito materiale e preziose informazioni sull'arte della fotografia.

Ringrazio il professor Giorgio Bordin per avermi ospitato nel suo laboratorio fotografico ed avermi trasmesso le sue conoscenze e la sua grande passione.