



Università
Ca' Foscari
di Venezia
Facoltà di Scienze
Matematiche,
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea magistrale in
**Scienze Chimiche per la Conservazione ed il
Restauro**

Tesi di Laurea

**Diagnostica non invasiva su
dagherrotipi americani ottocenteschi e
sperimentazione di tecniche di pulitura
mediante plasma atmosferico.**

Relatore

Prof. Paolo Ugo

Correlatrice

Dr.ssa Sandra Maria Petrillo

Laureanda

Alice Delva

Matricola 824227

**Anno Accademico
2014 / 2015**

INDICE

1. INTRODUZIONE

1.1	Scopo della tesi	4
1.2	La dagherrotipia	4
1.2.1	Il procedimento del dagherrotipo inventato da L.J.M. Daguerre	7
1.2.2	Miglioramenti e innovazioni	9
1.3	Storia e tecnologia di produzione del dagherrotipo	10
1.3.1	Materie prime del manufatto	10
1.4	La formazione dell'immagine e le varie fasi del procedimento	12
1.4.1	I principi fotochimici	12
1.4.2	Il dagherrotipo come manufatto nanotecnologico	17
1.4.3	La protezione del dagherrotipo: i montaggi	19
1.5	Problematiche di degrado	20
1.5.1	Degrado fisico	20
1.5.2	Degrado chimico	22
1.5.3	Degrado biologico	24
1.6	La pulitura dei dagherrotipi: metodi storici e moderni	26
1.6.1	Accenni alle problematiche del restauro dei dagherrotipi	26
1.6.2	Metodi di pulitura chimici	27
1.6.3	Metodi di pulitura fisici	28
1.6.4	Metodi di pulitura elettrochimici	29
1.7	Il plasma atmosferico a bassa temperatura: una nuova tecnologia	30
1.7.1	Principi	30
1.7.2	Recenti sviluppi	34
1.7.3	Applicazioni nel campo dei beni culturali	35

2. MATERIALI E METODI

2.1	Metodologie scientifiche di indagine diagnostica applicate al dagherrotipo	37
2.1.1	Montaggi conservativi temporanei	37
2.1.2	Tecniche fotografiche: luce visibile e UV	39
2.1.3	Microscopio ottico e metallografico	40
2.1.4	Microscopio elettronico a scansione	40

2.1.5 Profilometro ottico	42
2.1.6 Prelievi microbiologici	43
2.1.7 Sorgenti al plasma	43
2.2 Schede tecniche dei campioni	45
2.2.1 Scheda tecnica A1	46
2.2.2 Scheda tecnica A2	52
2.2.3 Scheda tecnica A3	58
2.2.4 Scheda tecnica A4	64
2.2.5 Scheda tecnica A5	70
2.2.6 Scheda tecnica A6	77
2.2.7 Scheda tecnica A7	83
2.2.8 Scheda tecnica A8	89
2.2.9 Scheda tecnica SMP	96
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	
3.1 Trattamento con plasma atmosferico su A2: individuazione dei parametri	106
3.2 Trattamento con plasma atmosferico su lastra A5	127
3.3 Trattamento con plasma atmosferico su lastra A3	144
3.4 Trattamento con plasma atmosferico su lastra A8	164
3.5 Montaggi conservativi realizzati sulle lastre trattate	183
4. CONCLUSIONI	187
5. BIBLIOGRAFIA	192
6. APPENDICE	198
7. RINGRAZIAMENTI	200

1. INTRODUZIONE

1.1 SCOPO DELLA TESI

La dagherrotipia è il primo esempio di tecnica fotografica a vasta diffusione. Ogni dagherrotipo costituisce un'immagine unica e irripetibile, formata da positivo e negativo sulla stessa lastra. Presenta elevato dettaglio e nitidezza ineguagliabili rispetto ad ogni altra immagine fotografica. L'immagine è formata da particelle di amalgama argento-mercurio su di una lastra in rame rivestita di un sottile strato d'argento. Per sensibilizzare la lastra questa viene esposta a vapori di iodio che combinandosi con l'argento forma ioduro d'argento, sensibile alla luce. Dopo l'esposizione alla luce, l'immagine allo stato "latente" viene rivelata grazie ai vapori di mercurio.

L'immagine dagherrotipica è particolarmente fragile e, a contatto con l'ambiente, può essere facilmente ossidata ad ossidi e solfuri d'argento. L'ossidazione allo stato avanzato può arrivare ad oscurare quasi completamente l'immagine. Essendo la superficie del dagherrotipo lucidata a specchio, qualsiasi degrado chimico sulla sua superficie compromette una buona lettura dell'immagine. Le tecniche di pulitura classiche prevedono l'uso di reagenti chimici, di tecniche elettrochimiche o l'utilizzo del laser. Tali tecniche però presentano inconvenienti in quanto possono lasciare residui che a lungo termine deturpano l'immagine (metodi chimici), richiedono l'impiego di soluzioni elettrolitiche (metodi elettrochimici) o possono provocare la rimozione di parte della strato più esterno della superficie del dagherrotipo (metodi laser). Inoltre i metodi elettrochimici non permettono il trattamento di lastre dagherrotipiche colorate a mano.

Lo scopo di questa tesi è di sperimentare nuovi metodi di pulitura dei dagherrotipi per la rimozione dello strato ossidato mediante l'applicazione di un nuovo tipo di plasma atmosferico a getto, particolarmente versatile, sviluppato appositamente per il trattamento di manufatti artistici. La sperimentazione della pulitura mediante plasma è supportata dall'impiego di tecniche di indagine non invasive quali SEM-EDX, profilometro ottico, fotografie in luce visibile, radente e UV, microscopia ottica e metallografica, al fine di documentare scientificamente l'oggetto trattato, di monitorarne l'effetto e i risultati ottenuti dopo gli interventi di pulitura.

1.2 LA DAGHERROTIPIA

L'invenzione della dagherrotipia è da attribuire a Louis Jacques Mandé Daguerre (1787-1851). Pittore e scenografo teatrale, Daguerre nel 1822, introdusse nel teatro una nuova forma di spettacolo, il "Diorama" che consisteva nel presentare grandi tele dipinte su ambedue i lati che, opportunamente illuminate direttamente o per trasparenza da fonti di luce, a volte colorate, creavano delle scene estremamente realistiche.

Per la realizzazione delle tele pittoriche destinate a questo tipo di rappresentazione Daguerre faceva uso della camera oscura e fu proprio la dimestichezza con questo strumento a condurlo ben presto ad interessarsi alla sperimentazione di tecniche per riprodurre in maniera illusionistica la realtà. L'amicizia con il famoso ottico parigino Charles Louis Chevalier, gli permise di venire

a conoscenza degli esperimenti con la camera oscura e la luce realizzati da Joseph Nicéphore Niépce (1765-1833) fin dal 1816 con il fine di mettere a punto una tecnica per riprodurre in maniera “meccanica” e non più manuale i disegni sulle matrici per le incisioni. I suoi numerosi tentativi lo portarono a scoprire le proprietà “fotosensibili” del bitume di Giudea, una resina di natura organica, che induriva all’esposizione luminosa.

Dopo aver sperimentato diversi tipi di supporto, Niépce optò per le lastre metalliche ed impiegò il peltro sulla cui superficie applicò uno strato di bitume. Per la dissoluzione del bitume non esposto, quindi per la fase di stabilizzazione, egli usò una soluzione composta da olio di lavanda e white spirit. Il suo procedimento prese il nome di “eliografia” e l’unico esempio di ripresa su lastra di peltro ricoperta di bitume realizzata con l’ausilio della camera oscura a noi giunta è la famosa veduta fotografata dalla finestra della sua casa a Saint-Loup-de-Varennes., “Point de vue du Gras” 1826, oggi conservata nella collezione Gernsheim, presso l’Harry Ransom Center, University of Texas, Austin (fig.1.1).

Nel 1827, Niépce si recò in Inghilterra per tentare di presentare le sue scoperte alla Royal Society di Londra, ma purtroppo fallì nella sua missione, poiché non volle rivelare i dettagli del procedimento. Al suo rientro in Francia, decise di sottoscrivere un accordo di collaborazione con Daguerre il quale si era interessato alle sperimentazioni di Niépce. Tra i vari metalli scelti per le sue sperimentazioni, nel 1828 Niépce cominciò ad utilizzare lastre di rame argentato che sensibilizzava grazie all’azione dei vapori di iodio. Esposta alla luce, la lastra anneriva, ma non riuscendo a trovare un adeguato sistema di sviluppo e di fissaggio per l’immagine, questo procedimento non si rivelò soddisfacente (D.Stulik, 2013).

Purtroppo Niépce morì nel 1835 lasciando incompiute tutte le sue ricerche che furono poi proseguite da Daguerre il quale riprese i suoi esperimenti su lastre di rame argentate riuscendo a risolvere brillantemente la problematica dello sviluppo dell’immagine latente mediante esposizione a vapori di mercurio. Per stabilizzare l’immagine (procedimento di fissaggio) utilizzò una soluzione concentrata di cloruro di sodio. (Stefan, 1989)

Il procedimento della dagherrotipia inventato da Daguerre venne presentato pubblicamente il 19 Agosto del 1839 ad opera dello scienziato François Arago, il quale presentò il procedimento in una seduta dell’Académie des Sciences a Parigi. Daguerre, che per l’invenzione ottenne un vitalizio di 6000 franchi all’anno, era anche noto per il suo spirito imprenditoriale infatti all’indomani dell’annuncio pubblico si potevano già comprare dei kit per la realizzazione del procedimento comprensivi di camera, manuale e prodotti.

La dagherrotipia era una tecnica a positivo diretto, l’immagine ottenuta sulla lastra era unica e irriproducibile (fig. 1.2). Gli anni che seguirono furono ricchi di importanti migliorie sia nelle tecniche di sviluppo e fissaggio, nelle apparecchiature ottiche utilizzate che nella sua stabilizzazione. Nel 1843 la dagherrotipia raggiunse la sua massima diffusione ed in Europa venne impiegata fino alla metà del 1800, quando venne sostituita da tecniche fotografiche su carta che consentivano di ottenere più copie dell’immagine dallo stesso negativo. (Guadagnini W., 2000).

La dagherrotipia fu il primo procedimento fotografico ad essere diffuso mondialmente, in America ad

esempio, la sua invenzione venne diffusa da Samuel F. B. Morse che durante il suo viaggio a Parigi, nella primavera del 1839 aveva avuto l'occasione di ammirare le lastre di Daguerre. Negli Stati Uniti questo procedimento rimase in uso molto più a lungo che in Europa persistendo fino al 1860 circa. Nel periodo di massima diffusione negli Stati Uniti erano attivi 10.000 studi fotografici con una produzione di circa 3 milioni di dagherrotipi.



Figura 1.1: a) Joseph Nicéphore Niépce , *Point de vue du Gras*, 1826, Harry Ransom Center, Austin, Texas b) riproduzione moderna realizzata dallo storico della fotografia Helmut Gernsheim, 1952 , Harry Ransom Center, Austin, Texas.



Figura 1.2: Louis Jacques Mandé Daguerre, *Natura morta in studio*, 1837, Société Française de Photographie, Parigi.

1.2.1 IL PROCEDIMENTO DEL DAGHERROTIPO INVENTATO DA L.J.M DAGUERRE

Le tappe del procedimento per ottenere un'immagine dagherrotipica sono essenzialmente cinque:

1. Lucidatura della lastra di rame ricoperta d'argento;
2. Sensibilizzazione della lastra con vapori di iodio;
3. Esposizione della lastra in una camera oscura;
4. Sviluppo mediante vapori di mercurio;
5. Fissaggio dell'immagine mediante lavaggio con soluzione di cloruro di sodio o tiosolfato di sodio;
6. Eventuale viraggio con oro;
7. Montaggio in un contenitore protettivo.

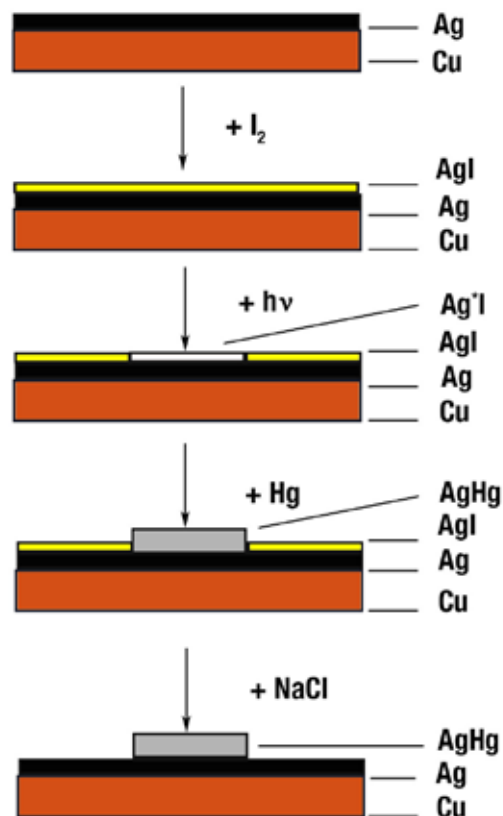


Figura 1.3: Rappresentazione grafica delle tappe di produzione di un dagherrotipo secondo il procedimento di Daguerre.

Nel seguito si riprendono alcuni dettagli del procedimento descritto da Daguerre nel manuale intitolato *'Description pratique du procédé nommé le daguerréotype'*. Contemporaneamente al manuale Daguerre mise in commercio un kit per la fabbricazione dei dagherrotipi in modo che chiunque, seguendo le sue istruzioni, fosse in grado di ottenere immagini dagherrotipiche. Di seguito descriviamo i dettagli divulgati da Daguerre; rimandiamo all'appendice per le figure che illustrano il manuale originale.

- 1. Lucidatura della lastra.** I materiali e l'attrezzatura necessaria consistevano in: olio d'oliva, polvere di pomice finissima, un panno di cotone, dell'acido nitrico diluito in acqua (1:16), un telaio in ferro per sostenere le lastre ed una lampada ad alcool per il loro riscaldamento. La lastra, appoggiata su un pezzo di carta, doveva essere ricoperta di polvere di pietra pomice e in seguito lucidata con movimenti circolari utilizzando del cotone imbevuto di olio d'oliva. Il procedimento doveva essere ripetuto più volte. Bisognava poi applicare e passare sulla superficie della lastra un pezzo di cotone imbevuto di acido nitrico con movimenti circolari. A questo punto era necessario inserire la lamina nel telaio di sostegno e posizionarla su di un fornello ad alcool fintanto che non si notava la formazione di un velo biancastro. In seguito bisognava lucidare la lastra utilizzando del cotone imbevuto di acido e finire con una leggera lucidatura con polvere di pietra pomice. Prima di utilizzare la lastra era necessario pulirla bene con del cotone per eliminare i residui lasciati dai materiali utilizzati.
- 2. Sensibilizzazione.** L'attrezzatura fornita da Daguerre consisteva in una scatola di legno in cui far evaporare lo iodio, 4 strisce metalliche, chiodi per fissare la lastra ad un supporto attraverso le strisce metalliche, e cristalli di iodio (fig. 6.1, cap. 6). Si inseriva la lastra nel supporto e si riempiva la cassetta con cristalli di iodio, poi dopo aver appoggiato la lastra nel suo interno si chiudeva delicatamente il coperchio. Era necessario effettuare l'operazione in condizioni di semi buio. I tempi richiesti per la formazione di un velo giallo-oro (strato composto da ioduro d'argento) sulla lastra andavano dai 5 ai 30 minuti, importante era assicurarsi che questa non assumesse una colorazione viola.
- 3. Esposizione della lastra.** A questo punto del procedimento, essendo la lastra sensibilizzata, si poteva procedere alla sua esposizione nella camera oscura (fig. 6.2, cap. 6). Come prima cosa bisognava mettere a fuoco il soggetto avanzando o retrocedendo il vetro smerigliato finché l'immagine non appariva nitida. Era necessario eseguire l'esposizione della lastra entro un'ora dalla sua sensibilizzazione. Poi bisognava aprire il coperchio dell'obiettivo e contare i minuti di esposizione. Daguerre aveva notato che i tempi di esposizione variavano notevolmente a seconda della stagione o dell'ora in cui si effettuavano le riprese. Ad esempio, nel mese di giugno e luglio i tempi variavano dai 3 ai 4 minuti; in maggio e agosto dai 5 ai 6 minuti e si allungavano divenendo 7 o 8 in aprile o settembre. Durante la giornata le migliori condizioni di luce si avevano dalle 7 alle 15.
- 4. Sviluppo.** Per questa fase era necessario utilizzare 1 Kg di mercurio, una scatola per

contenerlo (fig. 6.3, cap. 6), un fornello ad alcool, un imbuto in vetro, una scatola con delle feritoie ed un termometro. Per prima cosa bisognava inserire il mercurio con l'aiuto dell'imbuto all'interno della cassetta fino a che il bulbo del termometro risultava completamente ricoperto. Poi si doveva inserire la lastra all'interno della cassetta inclinandola di 45° e in modo che la superficie fosse visibile dall'esterno. Bisognava accendere poi il fornello ad alcool fino a che il mercurio non raggiungeva una temperatura di 75 °C per poi spegnerlo. L'operazione terminava quando la temperatura scendeva sotto i 45 °C. Bisognava controllare lo sviluppo della lastra attraverso un'apposita finestrella posta al di sopra del contenitore al fine di verificare la formazione dell'immagine, illuminando con la debole fiamma di una candela.

- 5. Fissaggio dell'immagine.** Era necessario procurarsi del tiosolfato di sodio, dell'acqua distillata, un vassoio inclinato, due vaschette in rame e delle pinze. Nel procedimento originale di Daguerre al posto del tiosolfato (introdotto da Herschel) si utilizzava cloruro di sodio. Per prima cosa bisognava riempire due contenitori, uno con tiosolfato e l'altro con acqua distillata. In seguito era necessario scaldare l'acqua e inserire la lastra nel contenitore, poi trasferirla nel tiosolfato e agitarla con delle pinze (fig. 6.4, cap. 6). La solubilizzazione dello ioduro d'argento non esposto avveniva quando non era più visibile la colorazione gialla sulla lastra. Infine bisognava reinserire quest'ultima in un contenitore di acqua distillata bollente.

L'immagine così realizzata era molto fragile, soprattutto dal punto di vista fisico, e instabile. Daguerre raccomandava infatti di proteggerla all'interno di appositi contenitori. La descrizione dettagliata dei metodi di montaggio è descritta nel paragrafo 1.4.3 di questa tesi.

1.2.2 MIGLIORAMENTI E INNOVAZIONI

Negli anni a seguire dalla divulgazione della ricetta originale il procedimento fu ulteriormente migliorato. Per incrementare la sensibilità della lastra si intervenne sugli alogenuri d'argento. Allo ioduro fu aggiunto il bromuro d'argento ottenendo così un sensibile accorciamento dei tempi di ripresa. (Barger S. M., 1991)

Un altro importante miglioramento della tecnica fu introdotto da Louis Armand Hippolyte Fizeau nel 1840. Il processo consisteva nel trattare la lastra, sviluppata e fissata, con una soluzione di cloruro d'oro e tiosolfato di sodio; in questa maniera il mercurio dell'amalgama veniva sostituito galvanicamente dall'oro. Il processo venne chiamato doratura e permise di migliorare le proprietà ottiche aumentando il contrasto dell'immagine ma soprattutto di aumentare la resistenza della lastra ai fenomeni di ossidazione .

La dagherrotipia è inoltre un procedimento "monocromo", si avviava a questo colorando la lastra con pigmenti diluiti in gomma arabica.

1.3 STORIA E TECNOLOGIA DI PRODUZIONE DEL DAGHERROTIPO

1.3.1 MATERIE PRIME DEL MANUFATTO

La lastra dagherrotipica è costituita dalla sovrapposizione di una lastra di rame con una sottile lamina d'argento. Il rame serviva da supporto alla lastra d'argento; entrambi i materiali dovevano essere il più possibile puri. Generalmente veniva utilizzato lo *sterling silver* con una purezza del 92,5% e con un 7,5% di rame (925 parti di argento su 1000 di lega totale) o l'argento usato comunemente per le monete con una purezza del 90% ed un restante 10% di rame. L'argento è un metallo molto duttile e malleabile, appena più duro dell'oro, con una lucentezza metallica bianca che viene accentuata dalla lucidatura. L'argento puro, tra i metalli, ha la più alta conducibilità termica, il colore più bianco, la maggiore riflettanza della luce visibile. Queste proprietà lo rendono particolarmente adatto ad essere impiegato come supporto nell'immagine dagherrotipica. Le proprietà ottiche del manufatto sono infatti strettamente collegate alle caratteristiche specchianti della lastra argentea. Il rame invece, che veniva utilizzato come supporto in un sottile strato d'argento ("*plated*"), è un metallo rossastro abbastanza resistente alla corrosione, facilmente lavorabile, estremamente duttile e malleabile.

Il mercato di produzione di lastre per dagherrotipi divenne, durante l'era della dagherrotipia, un'importante fonte di commercio. Le migliori lastre, disponibili sul mercato, erano prodotte in Francia, in Inghilterra e in America. Le lastre venivano marchiate con dei punzoni; le sigle riportavano, in genere, un numero corrispondente alle proporzioni argento-rame presenti, una scritta 'double' che significava placcato e marchio corrispondente al tipo manifattura (fig. 1.4). Inoltre, le lastre venivano tagliate secondo misure standard; la dimensione più comune era chiamata $\frac{1}{4}$ di lastra e corrispondeva a $10,8 \times 8,1$ cm. Altre dimensioni usate per le lastre sono elencate in tabella 1.1.

La produzione della lastra di supporto (rame-argento) poteva essere effettuata secondo tre metodi: mediante metodo *Sheffield* (a), galvanoplastico (b) o americano (c).



Figura 1.4: Ingrandimento con microscopio metallografico a 12X di punzone presente su lastra A2. Asterisco JP doublé, massa 40. Fabbricante di lastre probabilmente francese. (Chiesa G., 2014)

MISURE DELLE LASTRE DAGHERROTIPIICHE		
Lastra intera	16,2 × 21,6 cm	6,5 × 8,5 inches
1/2 lastra	10,8 × 16,2 cm	4,25 × 6,5 inches
1/3 lastra	7,2 × 16,2 cm	2,75 × 6,5 inches
1/4 lastra	8,1 × 10,8 cm	3,25 × 4,25 inches
1/6 lastra	7,2 × 8,1 cm	2,75 × 3,25 inches
1/8 lastra	5,4 × 8,1 cm	2,1 × 3,25 inches
1/9 lastra	5,4 × 7,2 cm	2,1 × 2,75 inches

Tabella 1.1: Misure comuni delle lastre dagherrotipiche espresse in cm e inches, tratto da [1].

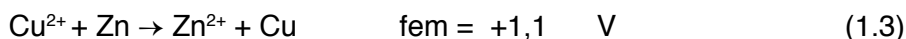
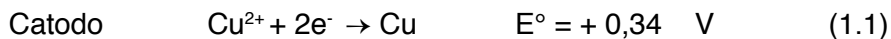
(a) Metodo *Sheffield*

Il metodo *Sheffield* venne introdotto nel 1843 da Thomas Boulsover, originario di Sheffield, in Inghilterra. Consisteva nella fusione di un foglio di argento puro su un lingotto di rame, in modo tale che il rapporto tra argento e rame fosse rispettivamente di 1:9. Il lingotto così ricoperto veniva martellato e rullato al fine di ottenere delle lamine sottili che venivano utilizzate nella produzione delle lastre dagherrotipiche. Questo metodo fu il primo ad essere adottato fino all'introduzione delle lastre prodotte per galvanostegia. Le lastre dagherrotipiche, la cui argentatura era effettuata mediante metodo *Sheffield*, venivano prodotte maggiormente in Inghilterra. Le problematiche riscontrate in queste lastre potevano riguardare un incompleto ancoraggio della lastra di argento a quella di rame che poteva causare nel tempo distacchi o sollevamenti.

(b) Metodo galvanoplastico

Il procedimento si basa sul processo elettrolitico, impiegando la "pila Daniel" come generatore di differenza di potenziale elettrico utilizzato per depositare argento metallico da una soluzione contenente ioni Ag^+ .

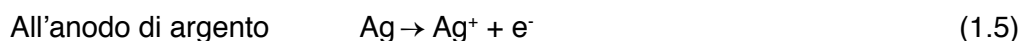
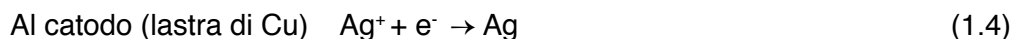
Le reazioni coinvolte processo nella pila Daniel sono le seguenti:



Dove fem = forza elettromotrice

La pila Daniel veniva collegata alla cella elettrolitica per la deposizione galvanoplastica costituita da un anodo solubile di argento e dalla lastra di rame da argentare (catodo), impiegando come elettrolita una soluzione acquosa di $AgCN$ e KCN . Un lato della lastra di rame veniva protetta con della vernice. Il lato scoperto della lastra veniva collegata al polo negativo della pila Daniel, ossia all'elettrodo di Zn , l'anodo di Ag veniva invece collegato al polo positivo (elettrodo di Cu). Il processo di deposizione galvanica iniziava con l'immersione dell'anodo nella cella elettrolitica.

Le reazioni che avvengono in quest'ultima sono:



Questo metodo si diffuse dopo il 1840 grazie a due fratelli di Birmingham, George R. e Henry Elkington che lo brevettarono in Inghilterra (Barger, S.M., 1991). Lo strato d'argento ottenuto con questa tecnica era molto più puro rispetto a quello ottenuto attraverso il metodo del "*Sheffield plating*", anche se non aveva, almeno all'inizio, abbastanza resistenza meccanica a causa della sua elevata porosità. Per questa ragione, si preferivano le lastre prodotte mediante il procedimento *Sheffield* poiché avevano una maggiore resistenza durante la fase iniziale della lucidatura della superficie della lastra. Successivamente, verso il 1847, alcuni dipendenti di Elkington scoprirono che aggiungendo alla soluzione elettrolitica del solfuro di carbonio lo strato argenteo elettrodepositato acquisiva maggiore coerenza e resistenza meccanica. Il brevetto fu poi acquistato agli inizi del 1850 dalla ditta francese Christofle et Cie. da allora le lastre prodotte per galvanostegia divennero particolarmente popolari anche in Francia. (Barger S. M., 1991)

(c) metodo Americano

Il processo consisteva nel depositare un'ulteriore strato d'argento mediante galvanostegia su di una lastra prodotta con il metodo Sheffield. Si andava così ad aggiungere uno strato di circa 2 μm che apportava un miglioramento nelle caratteristiche ottiche della lastra in quanto i bianchi assumevano dei toni biancastro-lattiginosi. Questa tecnica, usata dal famoso studio americano di Southworth and Hawes, conferiva notevole qualità alle immagini da loro realizzate; in particolare, le alte luci apparivano più brillanti e i neri più profondi. (The Massachusset register: A state record, for the year 1852, 1852) (Robinson, 2005)

1.4 LA FORMAZIONE DELL'IMMAGINE E LE VARIE FASI DEL PROCEDIMENTO

1.4.1 I PRINCIPI FOTOCHEMICI

A seconda dell'angolo con cui si osserva un dagherrotipo, la sua immagine appare in negativo o in positivo e questa proprietà è legata alla densità apparente delle particelle e all'angolo di osservazione dello spettatore. Le alte luci presentano circa la stessa luminosità anche se si variano le condizioni di visione; quando invece l'angolo di incidenza della sorgente luminosa eguaglia l'angolo di visione dell'osservatore i toni dell'immagine appaiono in negativo.

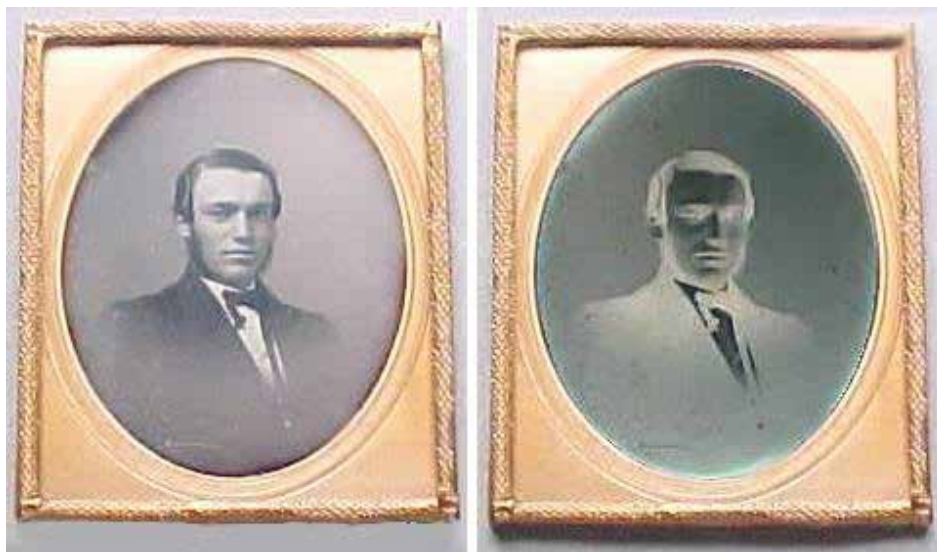


Figura 1.5: Dagherrotipo in positivo (dx) e in negativo (sx), tratto da [2].

Lucidatura della lastra

Per la realizzazione di un' immagine con il procedimento del dagherrotipo occorre per prima cosa pulire e lucidare la lastra di supporto. La buona riuscita di questa operazione influenzava in maniera determinante la qualità del prodotto finale. La lastra veniva inserita in un telaio di sostegno ed ancorata ad un banco di lavorazione. Nei primi anni si utilizzava un panno in cotone morbido che veniva passato più volte sulla lastra aggiungendo, come abrasivo, della polvere di pietra pomice applicata con olio o alcool. Tracce di questa fase sono spesso visibili sulle lastre dove si notano delle righe sottili e parallele tra loro che nel caso del dagherrotipo raffigurato in fig. 1.6 sono orizzontali.



Figura 1.6: Dagherrotipo con linee di lucidatura orizzontali, Biblioteca Panizzi, Reggio Emilia, 1848-1850, BMRE_34284, tratto da [3].

Si approfondiscono ora le fasi di formazione dell'immagine da un punto di vista chimico.

Fotosensibilizzazione

La tecnica dagherrotipica si basa sulla fotosensibilità degli alogenuri d'argento per la formazione dell'immagine latente. I cristalli di alogenuro d'argento sono prodotti dalla combinazione dell'argento con un elemento della famiglia degli alogeni ovvero bromo, iodio, cloro per produrre bromuro d'argento (AgBr), cloruro d'argento (AgCl) e ioduro d'argento (AgI). La fotosensibilità di questi composti è data dalla particolare configurazione elettronica degli atomi d'argento e degli alogeni. I primi tendono a perdere un elettrone dello strato esterno che, cedendolo all'alogeno, completa la sua configurazione elettronica. Un cristallo di alogenuro d'argento è dunque formato da un aggregato di ioni Ag^+ e X^- disposti in modo che ognuno di essi, positivo o negativo, sia circondato da sei ioni di segno opposto, situati tutti alla medesima distanza (fig. 1.7).

Le strutture cristalline dell'AgBr e dell'AgCl sono cubiche a facce centrate, invece quella dell'AgI è di tipo esagonale. La sensibilità alla luce dei cristalli di AgX è conseguente alla presenza di difetti nel reticolo cristallino che inducono tensioni negli orbitali e favoriscono quindi la fotoconduzione e la conducibilità ionica, portando alla formazione di un'immagine latente. Gli ioni d'argento Ag^+ hanno minore dimensione rispetto agli alogeni X^- . I cationi, date le minore dimensioni, possono occupare le posizioni interstiziali lasciando vuote quelle reticolari. In questi casi si può produrre un difetto cristallino, chiamato difetto di Frenkel (Residori, 2009). La presenza di questo tipo di imperfezione del reticolo è di primaria importanza nel processo fotografico in quanto gli Ag^+ interstiziali sono alla base della conducibilità ionica durante la formazione dell'immagine latente.

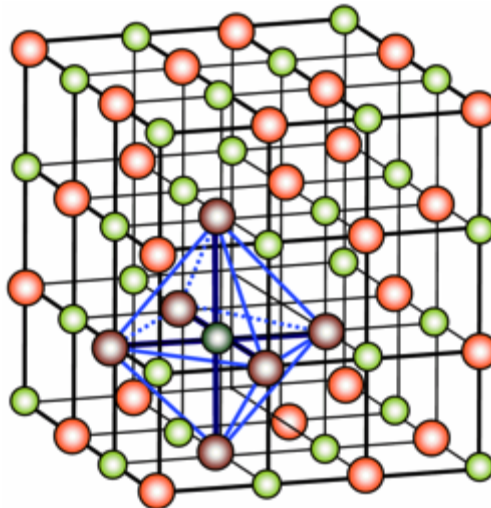
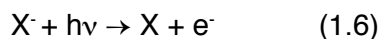


Figura 1.7: Struttura cristallina cubica a facce centrate tipica di AgBr e AgCl.

La luce eccita un elettrone dell'alogenuro il quale perde una carica negativa diventando elementare. Lo stesso elettrone migra all'interno del reticolo cristallino e riduce lo ione argento ad argento

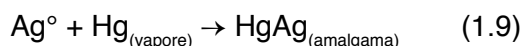
metallico secondo le seguenti reazioni.



L'immagine latente è quindi costituita da argento metallico che si forma all'interno del reticolo cristallino.

Sviluppo

Al processo di esposizione con formazione dell'immagine latente seguiva il processo di sviluppo che permetteva di rendere visibile l'immagine impressionata sulla lastra. L'argento metallico prodotto dall'azione riducente della luce, reagiva con il mercurio per dare l'amalgama secondo la reazione:



Il mercurio formava quindi un'amalgama con l'argento di colore bianco in corrispondenza dei punti e delle zone più luminose del soggetto riprodotto.

Nel dagherrotipo la resa delle alte luci e delle basse luci dipende dall'interazione tra la lunghezza d'onda della luce e delle particelle di amalgama. E' importante notare come vi sia una netta differenza di dimensione e densità di particelle in queste due zone. Le zone di alte luci sono caratterizzate da un'alta densità di particelle di amalgama di forma sferica e di dimensione compresa tra gli 0,1 e 1 μm , a differenza delle zone di basse luci nelle quali si trova una bassa densità di particelle di forma irregolare con diametro compreso tra i 5 e i 10 μm (fig. 1.8-1.9).

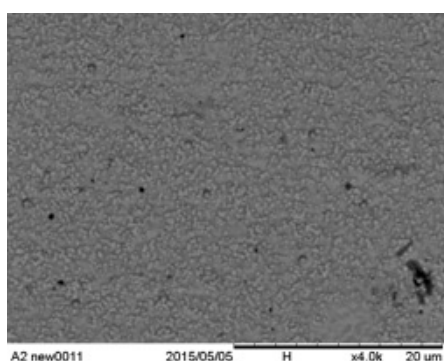


Figura 1.8: Immagine al SEM di particelle di amalgama AgHg in una zona corrispondente alle alte luci di un'immagine dagherrotipica.

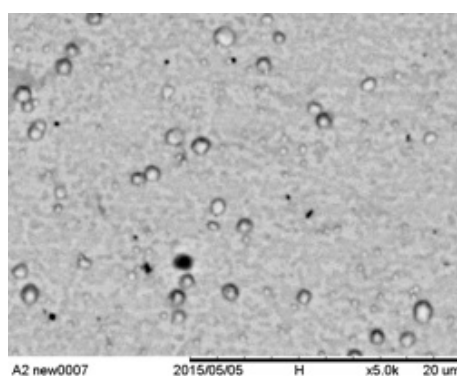
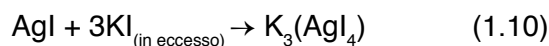


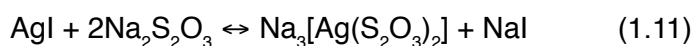
Figura 1.9: Immagine al SEM di particelle di amalgama AgHg in una zona corrispondente alle basse luci di un'immagine dagherrotipica.

Fissaggio

La funzione del fissaggio è di solubilizzare gli alogenuri d'argento non esposti permettendo così di asportarli dalla lastra. I primi anni si utilizzavano soluzioni di NaCl o KI. Il fissaggio avveniva secondo la reazione:



A partire dal 1840, grazie a Sir John Herschel vi fu l'introduzione del tiosolfato di sodio. L'anione tiosolfato ha la capacità di portare in soluzione gli alogenuri d'argento non esposti, formando un complesso solubile con l'argento secondo la reazione:



Stabilizzazione

Nel 1840 Fizeau scoprì che quando una lastra dagherrotipica veniva trattata in una soluzione riscaldata di AuCl_3 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, le sue proprietà meccaniche e ottiche miglioravano notevolmente. In seguito alla divulgazione di questa scoperta, il procedimento del viraggio all'oro fu adottato universalmente. Questo trattamento rappresentava la più importante evoluzione introdotta dopo la divulgazione del procedimento originale di Daguerre nel 1839. Il viraggio determinava un cambiamento chimico-fisico dell'immagine fotografica, dove un elemento dell'amalgama AgHg era sostituito da un elemento diverso (es. oro), modificando sia la forma che la dimensione dei cristalli. Diversi studi hanno messo in luce come la struttura cristallina dell'amalgama, presente in dagherrotipi non virati all'oro, sia costituita da un reticolo esagonale caratteristico della fase epsilon dell'amalgama $\text{Ag}_{11}\text{Hg}_9$. Questa si presenta allo stato solido ma è comunque vicina al suo punto di fusione (fig. 1.10). E' quindi soggetta ad un processo chiamato indurimento causato dalla progressiva perdita di mercurio. L'indurimento si arresta quando l'amalgama raggiunge un punto di equilibrio chimico. Vista la poca stabilità di questa si può dedurre che un dagherrotipo non sottoposto al procedimento di viraggio all'oro possa subire facilmente delle alterazioni.

Inoltre, il processo di indurimento varia in dipendenza della grandezza delle particelle ed alla percentuale di mercurio presente in esse. Nelle zone di alte luci il processo sembrerebbe avere una velocità maggiore rispetto alle basse luci. Un dagherrotipo appena prodotto presenta una struttura cristallina esagonale che nel giro poco tempo può collassare assumendo una forma circolare, in seguito al processo di indurimento. (Barger M.S., 1983)

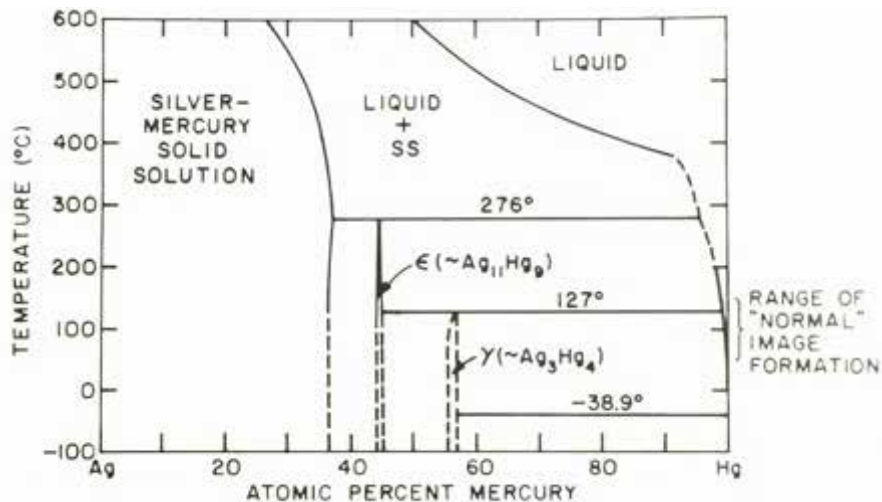
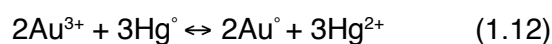


Figura 1.10: Diagramma di fase amalgama AgHg, Barger M.S., 1991, pag.144.

Quando un dagherrotipo subisce il processo di viraggio all'oro l'indurimento dell'amalgama viene accelerato perché il mercurio viene in parte sostituito dall'oro. La continua trasformazione della struttura cristallina riscontrata nei dagherrotipi non dorati viene bloccata da un rapido indurimento dato dal processo di doratura. Questo è accompagnato da un notevole miglioramento della resistenza delle particelle all'ossidazione e delle proprietà ottiche che si manifesta con un aumento del contrasto dell'immagine. (Barger M.S., 1982)

La reazione coinvolta nel procedimento di doratura è la seguente:



Non si esclude che una parte dell'oro vada a sostituire anche una parte dell'argento. I dagherrotipi non virati all'oro (come ad esempio quelli di Daguerre) sono particolarmente vulnerabili.

1.4.2 IL DAGHERROTIPO COME MANUFATTO NANOTECNOLOGICO

La superficie di un dagherrotipo è composta da materiali nano strutturati. Un dagherrotipo acquisisce le sue proprietà nanotecnologiche nella fase di sensibilizzazione dello strato d'argento e nella successiva formazione dell'amalgama durante lo sviluppo. Ogni fenomeno osservato, dalle qualità ottiche ai fenomeni di deterioramento sono correlabili alla nano struttura delle particelle di argento, mercurio e oro che lo costituiscono. La superficie della materia fotografica depositatasi sulla lastra è costituita da zone di alte luci e zone di basse luci formate da particelle di amalgama AgHg o lega AgAu di diametro minore o uguale a 100 nanometri. Le particolari dimensioni e la disposizione delle particelle conferiscono all'immagine le caratteristiche di alta definizione tipiche dei dagherrotipi.

Un altro aspetto che necessita interesse riguarda la fase di formazione dell'amalgama AgHg durante

lo sviluppo. Nel testo *“The Daguerreotype. Nineteenth-Century Technology and Modern Science”* gli autori M.S. Barger e W.B.White descrivono il meccanismo di sviluppo con mercurio come un esempio di processo per deposizione chimica da vapore (*chemical vapor deposition*).¹ In questo tipo di processo gli atomi mobili di un gas si depositano su una superficie, in questo caso la lastra dagherrotipica. La concentrazione del mercurio sulla lastra aumenta quando questo viene riscaldato. Gli atomi di mercurio una volta assorbiti sulla superficie del dagherrotipo migrano attraverso i difetti della lastra, come ad esempio gli atomi d’argento dell’immagine latente formati nella fase di esposizione. Dopo aver migrato verso l’immagine latente i piccoli nuclei di amalgama iniziano ad accrescersi. La velocità di accrescimento, la grandezza e la forma degli aggregati finali dipende dalla concentrazione del mercurio, dalla temperatura e dal tempo impiegato nella fase di sviluppo. Se un dagherrotipo fosse sviluppato con mercurio non riscaldato il procedimento sarebbe molto lento e porterebbe alla formazione di particelle molto piccole di pochi nanometri di diametro. Dopo riscaldamento all’interno di una scatola apposita per lo sviluppo il mercurio diviene più volatile. Aumentando la sua volatilità, e quindi la tensione di vapore del mercurio sulla superficie del dagherrotipo, aumenta anche di conseguenza la velocità di accrescimento delle particelle. La morfologia delle particelle costituenti un dagherrotipo può variare da piccole particelle di forma sferica o allungata fino alla formazione di cristalli. Con il procedimento di sviluppo ai vapori di mercurio nelle zone di alte luci, dove molto argento è stato ridotto dalla luce, le particelle di amalgama sono fitte ma più piccole, di diametro compreso tra 0,1 e 1 μm , in quanto il mercurio si è maggiormente disperso in numerosi centri di nucleazione. Nelle zone di basse luci la deposizione di Hg si concentra sui radi atomi di Ag metallico formati con l’esposizione alla luce e il processo di nucleazione porta ad un minor numero di particelle di amalgama di dimensioni maggiori di ampiezza che va da 5 a 10 μm . (Swan A.,1981)

Le caratteristiche di manufatto nano strutturato permettono inoltre l’analisi del dagherrotipo attraverso una tecnica di indagine quale la spettroscopia Raman amplificata da superfici (SERS). Questa tecnica di superficie sfrutta l’amplificazione della diffusione Raman da parte di molecole adsorbite in prossimità di nano particelle o di superfici metalliche irregolari. La tecnica si è rivelata particolarmente efficace durante uno studio effettuato dal team di ricercatori del Metropolitan Museum of Art di New York guidati da Silvia Centeno in merito ad una collezione di dagherrotipi di *Southworth & Hawes* esposti per la mostra ‘Young America’². Dopo 10 mesi di esposizione, le lastre dagherrotipiche mostravano un velo biancastro sulla superficie. La tecnica sopra descritta, accoppiata con SEM-EDX ha permesso di individuare la presenza di AgCl nei punti di formazione del velo bianco sui dagherrotipi. Il composto fotosensibile a contatto con la luce, in questo caso l’illuminazione artificiale presente all’interno della mostra, aveva portato alla rideposizione di argento

1 Tecnica di deposizione in cui specie gassose reagiscono chimicamente per formare una o più fasi condensate e prodotti gassosi.

2 Lo studio Southworth and Hawes a Boston nasce nel 1841 e rimase attivo fino al 1863; fu uno dei primi studi fotografici in America. Al tempo era considerato uno degli studi di ritratti maggiormente innovativi e artisticamente ambiziosi. La mostra “Young America” fu organizzata da George Eastman House e dal centro internazionale di fotografia e si esibì in tre diverse sedi: New York, Rochester e Andover tra il 2005 ed il 2006. Furono esposti approssimativamente 160 dagherrotipi provenienti da 13 istituzioni e 30 collezioni private.

metallico sulla superficie e quindi alla formazione di depositi biancastri. La possibile sorgente di cloro poteva essere: l'aria salmastra di Boston, l'NaCl utilizzato per il fissaggio dei primi dagherrotipi o l'HCl utilizzato come acidificante nelle soluzioni a base di tiourea usate nei vecchi metodi di pulitura. (Centeno S.A., 2008) Il caso dei dagherrotipi di Southworth & Hawes è ancora oggetto di studi scientifici.

1.4.3 LA PROTEZIONE DEL DAGHERROTIPO: I MONTAGGI

La fragilità delle immagini rappresentava un grosso problema nella conservazione dei dagherrotipi, questi rischiavano infatti di essere danneggiati con il più lieve tocco. Daguerre inizialmente sperimentò molti tipi di protettivi chimici come: vernice Dammar, copale, cera, vernice al Caucciù e gomma arabica. Tutte queste tecniche si rivelarono inefficaci dato che più che proteggere il manufatto ne alteravano le qualità ottiche. Alcune vernici, con il passare del tempo, potevano addirittura causare la perdita dell'immagine. Una soluzione fu quella di proteggere le lastre sigillandole sotto vetro in appositi astucci come si faceva nel caso delle miniature dipinte. La tipologia dei montaggi impiegati per i dagherrotipi variava a seconda della loro provenienza, europea oppure anglo-americana.

Gli astucci anglo-americani erano costituiti soprattutto da piccole scatole di legno rivestite di cuoio munite di ganci per la chiusura. Gli astucci erano decorati con disegni in rilievo che inizialmente erano di tipo geometrico per poi evolversi in composizioni più realistiche, spesso caratterizzate da motivi floreali. I *passee-partout* erano metallici, generalmente costituiti da ottone e potevano avere finestre di forma ottagonale, ellittica, ovale o più complesse. Si tratta di un elemento decorativo ma anche funzionale in quanto permetteva di evitare il contatto diretto del vetro con la lastra.

L'astuccio contiene quindi un sandwich interno che era costituito da una lastra protetta da *passee-partout (mat)* ed un vetro, il tutto sigillato mediante un nastro di carta incollato lungo i bordi del vetro ed una cornice di ottone che aveva la funzione di tenere unito il sandwich (*preserver*).

L'astuccio esterno si apriva a libro e permetteva l'inserimento del sandwich nella valva di destra; in quella di sinistra vi era un cuscinetto di velluto o raso che serviva a limitare la penetrazione dell'aria all'interno del contenitore dopo la chiusura (fig. 1.11a-1.12a).

In Francia, invece, si utilizzavano cornici generalmente in legno con *passee-partout* in cartone. Il montaggio europeo era più semplice e generalmente presentava dimensioni maggiori rispetto a quello americano. Era costituito da un vetro dipinto o sovrapposto ad una finestra di carta, un cartone con taglio a 45°, una carta con finestra, la lastra, un cartone di fondo ed una carta per ricoprire quest'ultimo. Il tutto veniva sigillato esternamente da un nastro (fig. 1.11b-1.12b).

La varietà di montaggi riscontrata oggi è notevole, le lastre potevano anche essere inserite all'interno di gioielli.



Figura 1.11: a) sandwich tipico del montaggio americano che viene poi inserito nel contenitore in legno e cuoio, b) montaggio europeo.



Figura 1.12: a) Dagherrotipo con tipico montaggio anglo-americano, collezione didattica Cà Foscari b) tipico montaggio europeo, Biblioteca Panizzi, Reggio Emilia, BMRE_50199, tratto da [4].

1.5 PROBLEMATICHE DI DEGRADO

Nonostante le cautele usate per la loro conservazione i dagherrotipi sono purtroppo colpiti da diverse forme di degrado che hanno origine dall'instabilità dei materiali che costituiscono il manufatto. Tale degrado può insorgere dalla reazione con l'ambiente o con i materiali del pacchetto (metallo, carta, vetro, etc.) e può avvenire per cause chimiche, fisiche o biologiche. Molte delle forme di degrado prendono origine dalla sigillatura della lastra metallica sotto vetro con la formazione di macchie di ossidazione.

1.5.1 DEGRADO FISICO

La lastra di rame e argento prodotta da laminatura a freddo e seguita da ricottura presenta dei grani più grandi rispetto ad una lastra prodotta per deposizione elettrolitica. Sebbene la prima abbia grani più grandi, essa presenta maggior difficoltà nella fase di lucidatura perché lo strato è più morbido e meno resistente alla deformazione, quindi nel tempo è più suscettibile all'abrasione. Al contrario, le lastre prodotte per galvanostegia presentano maggior durezza e resistenza all'abrasione. (Barger

S. M., 1991)

Inoltre il sottile spessore delle lastre dagherrotipiche e la duttilità dei due strati fa sì che queste possano essere soggette a curvature e alla formazione di incavi localizzati. Questa deformazione era dovuta alla tecnica utilizzata in fase di lucidatura, quando le lastre dovevano essere fissate ai banchi di lavoro con appositi morsetti, che spesso causavano la curvatura dei bordi.

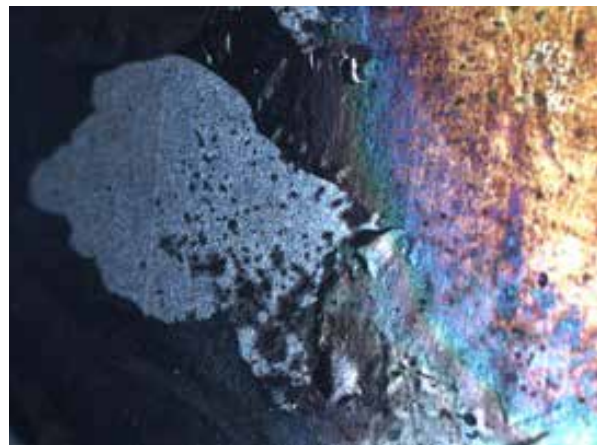
Un altro problema riscontrato può essere il progressivo distacco dello strato d'argento dal substrato di rame. Questa tipologia di degrado fisico si trova principalmente sulle lastre prodotte da laminatura a freddo ed è indice di un' imperfetta adesione tra le due lamine metalliche durante la fase di produzione. Questa forma di degrado è più rara sulle lastre prodotte per via elettrochimica e, se presente, può essere stata causata da un' inefficace pulitura della lastra di rame prima dell' elettrodeposizione.

Spesso le lastre possono presentare dei graffi che possono essere stati causati o dal contatto tra la lamina d'argento con il *mat*, o da tentativi di pulitura con prodotti abrasivi.

Anche il contenitore del dagherrotipo può essere soggetto a degrado fisico. Nei contenitori di provenienza americana si riscontrano spesso molte lacune o la perdita di elementi. Si può verificare un' abrasione oppure un distacco parziale di parti del rivestimento in cuoio o in carta che ricopre l'astuccio o la totale perdita del coperchio a causa della rottura della cerniera in cuoio o in carta oppure dei ganci laterali in ferro. Nei montaggi di tipo europeo si nota frequentemente come il nastro cartaceo che chiude il pacchetto possa presentare fori e strappi anche a causa dei bordi spesso taglienti dei vetri di protezione. Inoltre, anche la foderatura cartacea che sigilla il verso del pacchetto può presentare delle rotture. Nei casi più estremi lo stesso cartone di fondo può essere danneggiato da strappi o lacune. Questi danni alla sigillatura del dagherrotipo insieme a quello della rottura del vetro di protezione sono tra le cause principali della penetrazione dell'aria nel montaggio che purtroppo innesca ed accelera le reazioni di ossidazione sulla lastra.



(a) Deformazione dell'angolo della lastra



(b) Distacco di strato d'argento da substrato di rame

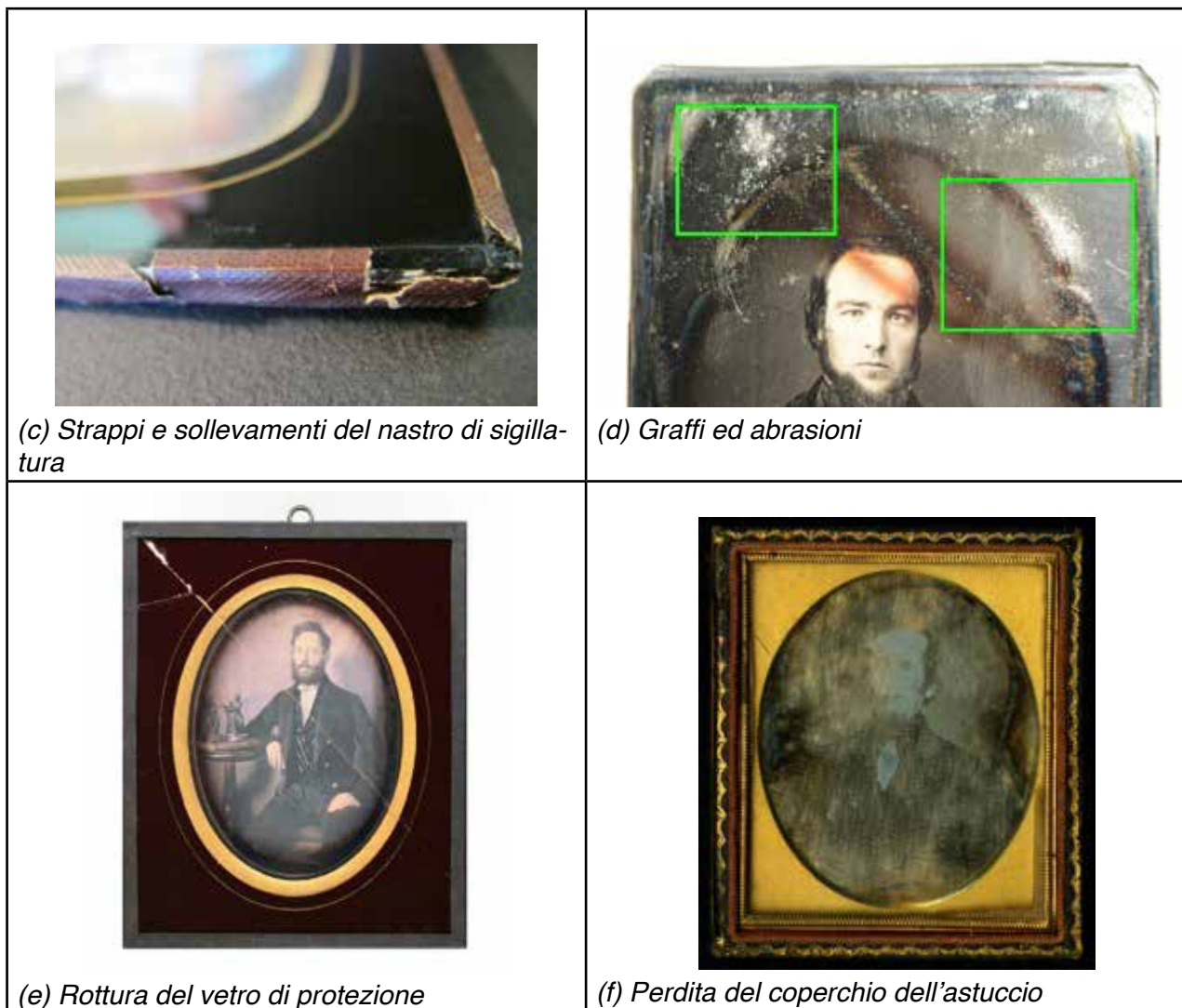


Tabella 1.2: Esempi di degrado fisico riscontrati su lastre dagherrotipiche e relativi contenitori, (a), (b), (c), (d), (f) collezione Cà Foscari (e) Anonimo, Ritratto di uomo, 1848-1849, Istituto centrale per il catalogo e la documentazione, Roma, Inv. 4874, tratto da [5].

1.5.2 DEGRADO CHIMICO

La presenza del contenitore è importante per preservare la lastra dall'attacco degli agenti corrosivi presenti nell'ambiente.

Uno dei danni più comuni sull'immagine dagherrotipica deriva dalla formazione di uno strato di ossidazione di colore scuro che può oscurare completamente la fotografia. Questa corrosione è causata da una reazione tra il metallo e i gas presenti nell'ambiente circostante. L'argento tende a reagire molto facilmente con l'acido solfidrico presente nell'aria, pertanto, il maggior prodotto di corrosione che si trova sulle lastre è costituito da un deposito di solfuro d'argento.

Quando un dagherrotipo viene rimosso dal suo tipico un montaggio si può sviluppare un alone di ossidazione sugli angoli della lastra e nella zone in cui questa si trovava a contatto con il *mat*. Numerose analisi hanno evidenziato che il maggior componente dell'ossidazione presente sui

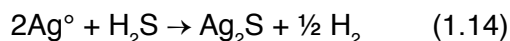
bordi è il solfuro d'argento mentre in prossimità del *mat* si forma prevalentemente ossido d'argento. (Pobboravsky I.,1978) I due strati di ossidazione presentano una progressiva colorazione iridescente che tende a scurirsi con l'aumentare dello spessore dello strato.

L'argento tende a ossidarsi in presenza di ossigeno atmosferico secondo la reazione:



La velocità della reazione è determinata dalla presenza o meno di agenti catalizzanti come luce, umidità e disponibilità di ossigeno. (Daffner L.A.,1996)

La reazione tra argento metallico e acido solfidrico o zolfo è abbastanza complessa ma può essere semplificata come:



Alcuni studi hanno dimostrato che la presenza di acido solfidrico anche in piccolissime quantità come una parte per trillione è sufficiente a corrodere l'argento metallico a solfuro d'argento. (White, 1991)

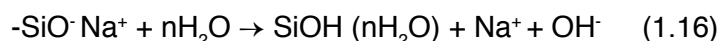
Anche il metodo utilizzato per confezionare un dagherrotipo e proteggerlo dagli agenti degradanti può essere causa esso stesso di degrado. Il contenitore favorisce infatti l'aumento di umidità all'interno del pacchetto che può innescare meccanismi di corrosione del vetro.

E' stato osservato che la maggior parte dei vetri utilizzati nel XIX secolo si presentano sporchi e polverosi ed in particolare sull'interfaccia interna si possono spesso vedere delle minuscole gocce. Questo fenomeno viene chiamato "*weeping glass*". (M.S. Barger, 1989) L'umidità intrappolata all'interno del vetro inizialmente permette la dissoluzione selettiva del sodio (o del potassio) dallo strato superficiale del vetro allo strato umido per scambio cationico con H⁺. Questa reazione lascia uno strato di silice idrata sulla superficie assieme a Na⁺ libero se il pH è acido/neutro o idrossido di sodio se il pH è alcalino.

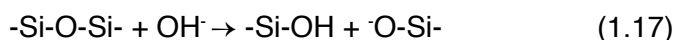
A pH acido o neutro avviene la reazione:



A pH basico avviene la seguente reazione:



La progressiva alcalinizzazione dell'ambiente, per continua sottrazione di H⁺ dalla soluzione, porta alla formazione di rotture dei legami tra silicio e ossigeno del reticolo silicatico secondo la reazione:



Il vetro si altera a causa della sua progressiva dissoluzione.

Infine, quando il sodio e il potassio si distaccano dal vetro formando idrossidi di sodio o di potassio questi reagiscono con l'anidride carbonica dell'atmosfera formando carbonati. I carbonati possono depositarsi sulla superficie del vetro sotto forma di piccole gocce in prossimità della superficie interna. (Kunicki J.J.,2008)

Un altro tipo di degrado riscontrato concerne la formazione di macchie-escrescenze di colore verde-blu sulla superficie della lastra che sono costituite principalmente da composti di rame. La sorgente di rame deriva dal substrato utilizzato per la composizione della lastra e la formazione dei suoi sali avviene quando sullo strato d'argento si trovano delle esfoliazioni o dei minuscoli fori. La presenza di queste macchie è stata riscontrata anche in corrispondenza dei *mat* in ottone. Analisi su questi composti hanno messo in luce come questi siano costituiti da diversi carbonati di rame soprattutto malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$.

Purtroppo spesso il dagherrotipo risulta danneggiato da interventi di pulitura della lastra con soluzioni aggressive composte da tiourea oppure da cianuro di potassio, utilizzate a partire dagli anni 50 del 900 (questi ultimi vengono descritti nel paragrafo 1.6.2).

1.5.3 DEGRADO BIOLOGICO

Nonostante la natura inorganica dei materiali costituenti il dagherrotipo è stata spesso individuata la presenza di muffe. Questo fenomeno è favorito dalla presenza di un'alta umidità dell'ambiente in cui viene conservato l'oggetto e precisamente quando i valori di umidità relativa superano il 60%. Gli organismi biologici, inoltre, agiscono in maniera cooperativa rispetto al degrado chimico creando un ambiente ossidativo. (Wiegandt, 2014)



(a) Macchia di ossidazione di forma ovale



(b) Macchia di ossidazione centrale causata dalla rottura del vetro di protezione.



(c) Formazione sali di rame su mat in ottone



(d) Degrado del vetro

Tabella 1.3: Esempi di degrado chimico riscontrati su lastre dagherrotipiche e relativi contenitori, (a), (b), (c), Collezione Cà Foscari, (d) Biblioteca Panizzi, Reggio Emilia, 1845-1847, Ritratto a mezzo busto di ragazzo in uniforme dei Savoia, BMRE_54355, tratto da [6].

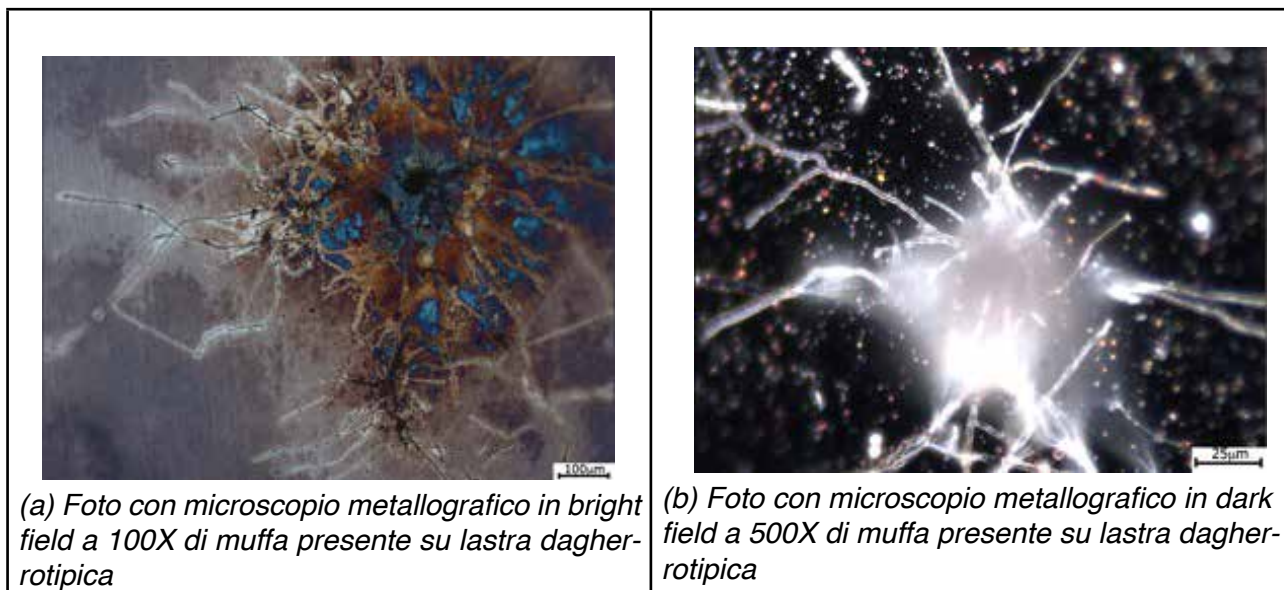


Tabella 1.4: Collezione Università Cà Foscari, esempi di degrado biologico sulla lastra A8.

1.6 LA PULITURA DEI DAGHERROTIPI: METODI STORICI E MODERNI

1.6.1 ACCENNI ALLE PROBLEMATICHE DEL RESTAURO DEI DAGHERROTIPI

Come abbiamo visto in precedenza i dagherrotipi sono estremamente sensibili alle condizioni ambientali e se conservati in luoghi inadatti possono deteriorarsi rapidamente. L'esigenza di recuperare l'immagine degradata è sempre stato obiettivo, non solo di restauratori, ma anche di fotografi e collezionisti che molto spesso più che migliorarne le condizioni hanno creato visibili peggioramenti nelle immagini. Prima di eseguire un intervento di restauro è necessario quindi individuare e identificare i tipi di degrado presenti sulle lastre per pianificare un intervento mirato che non vada ad intaccare l'immagine.

Le prime tecniche di pulitura applicate sui dagherrotipi si basavano sull'immersione degli stessi in soluzioni aggressive contenenti composti utilizzati per la pulitura tradizionale di oggetti in argento che venivano chiamate 'silver dip'. Queste tecniche si basavano sulla rimozione chimica dello strato di ossido, tuttavia a lungo termine provocavano un'alterazione della microstruttura dell'immagine e la formazione di nuove macchie causate dall'interazione tra il substrato e i residui di pulitura. Oggi, viste le problematiche riscontrate con questi metodi, si sono introdotte delle tecniche più versatili e soprattutto meno invasive come la pulitura elettrochimica, al laser o con plasma; tecniche che si basano sul concetto di riduzione del solfuro d'argento ad argento metallico piuttosto che la semplice rimozione. L'obiettivo del trattamento di pulitura è quello di rimuovere tutte quelle forme di degrado che compromettono la corretta lettura dell'immagine, senza recare alcun danno al suo substrato. Oltre all'intervento diretto sull'opera, con un trattamento di restauro, attualmente si tende a privilegiare la sua conservazione preventiva, agendo invece sul loro ambiente di conservazione

e sui materiali in contatto con la lastra, ed in particolare su quelli che compongono la struttura del montaggio originale. Tra questi tipi di intervento si ricorda, ad esempio, quello di sostituzione del vetro degradato con un vetro in boro silicato più resistente e chimicamente più stabile o l'inserimento dei dagherrotipi in appositi montaggi conservativi che permettano di proteggerli meglio dai fattori di degrado ambientale.

Concludiamo questa breve presentazione, sottolineando che l'apertura di un dagherrotipo inserito in un montaggio originale ed il suo conseguente rimontaggio sono operazioni estremamente delicate che devono essere eseguite unicamente da un restauratore specializzato. La decisione di effettuare questo tipo di intervento deve essere inoltre solidamente motivata sulla base di specifiche ragioni conservative e deve basare il suo protocollo sui principi della deontologia professionale del restauratore (chiaramente definiti nel codice deontologico dell'AIC - American Institute for Conservation - *Code of Ethics and Guidelines of Practice*).

1.6.2 METODI DI PULITURA CHIMICI

Fin dagli anni 50 del novecento le soluzioni di pulitura erano composte principalmente da cianuro di potassio. Dal 1953 in poi queste sono state sostituite da soluzioni a base di tiourea, acidificate in acido fosforico, perché meno tossiche rispetto a quelle al cianuro. Nei primi tempi dall'inizio del loro uso, entrambi i metodi sembravano essere efficaci nella pulitura delle lastre, fino a quando attorno agli anni '70 si iniziò a notare l'insorgenza di macchie e altri prodotti di degrado. Questi metodi, inoltre, non permettevano di controllare e dosare l'intervento di pulitura se non diluendo la soluzione o modificandone i tempi di trattamento, e certamente essi non permettevano di effettuare trattamenti localizzati in aree specifiche. (M.Susan Barger, 1986)

Il cianuro è un buon agente complessante per l'argento, infatti era anche usato per rimuovere l'alogenuro d'argento non esposto. Quando le lastre dagherrotipiche venivano immerse in un bagno con una soluzione di cianuro si poteva verificare un affievolimento notevole dell'immagine con la formazione di un velo biancastro. (Barger S. M., 1991) Il cianuro in seguito a trattamento poteva portare al deposito di prodotti di corrosione indesiderati come il complesso AgCN, secondo le reazioni:

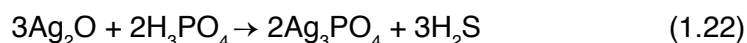
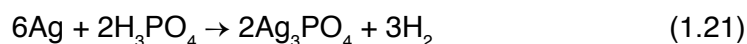


I dagherrotipi puliti con tiourea presentano, invece, delle caratteristiche macchie marroni che nella letteratura specializzata sono definite come macchie da "morbillo". Le analisi di queste macchie attraverso microsonda EDX hanno permesso di identificare la presenza di argento, cloro e mercurio con tracce di zolfo. (Leon Jacobson, 1974) Lo zolfo si è supposto provenire da residui di tiourea ancora presenti sulla superficie. Anche la tiourea è un buon agente complessante per l'argento e può portare alla formazione del complesso argento-tiourea che non può essere asportato dalla superficie con semplice lavaggio in acqua. (Swan A., 1978)

La formazione del complesso avviene secondo le seguenti reazioni:



Quando la tiourea viene acidificata con acido fosforico si può formare Ag_3PO_4 secondo le reazioni (Lavédrine, 1989):



Nonostante questi interventi, ad una prima analisi visuale della superficie sembrassero efficaci, essi possono portare alla formazione di numerosi prodotti di degrado come sopra elencato. Perciò, per mettere al bando il loro utilizzo, che era ormai diventato frequente nella pulizia delle lastre dagherrotipiche, nel 1979 venne sottoscritta una moratoria redatta dal Photographic Materials Group (PMG) dell'American Institute for Conservation (AIC). (Edmonson T.M., 1993).

1.6.3 METODI DI PULITURA FISICI

Il laser è un metodo fisico di pulitura introdotto alla fine degli anni settanta che viene generalmente utilizzato per la pulitura di manufatti lapidei. Inizialmente questa tecnica è nata dall'intuizione di sfruttare le differenti proprietà ottiche dei materiali per eliminare le croste nere da marmi bianchi. La strumentazione laser utilizzata nel settore si basa su un laser Nd:YAG impulsato. Questo laser emette radiazioni ad una lunghezza d'onda di 1064 nm (vicino infrarosso) con impulsi corti dell'ordine di 5-10 ns. Il modo di emissione Q-Switch (processo foto-ablativo) con impulsi di pochi nanosecondi, permette di rimuovere efficacemente lo sporco evitando una nociva trasmissione di calore al substrato. La sua capacità risiede nel far assorbire al materiale da rimuovere l'energia di un'appropriata lunghezza d'onda. Il substrato da pulire deve avere una sufficiente resistenza all'impatto del laser così che sia possibile un'ablazione solo dei prodotti di degrado. I materiali assorbono la radiazione ottica emessa dai laser a stato solido (Nd:YAG) in modo dipendente dal loro colore e ciò ne rende selettiva l'azione. Infatti, se lo strato di alterazione da rimuovere, normalmente di colore molto scuro, assorbe completamente la luce, il substrato pulito, solitamente di tonalità più chiara, la riflette, così da limitare o arrestare l'azione del laser. (Cooper M., 1998)

L'espulsione del materiale al di sopra della superficie, avviene essenzialmente attraverso il meccanismo dell'ablazione fototermica e fotochimica. Nel caso dell'ablazione fototermica si ha un repentino riscaldamento del materiale che si espande a causa di stress e tensioni. In alcuni casi gli stress termoelastici sono sufficienti a espellere il materiale dalla superficie dell'oggetto. L'ablazione fotochimica è dovuta alla presenza di fotoni emessi dalla sorgente che producono raggi nel campo del lontano ultravioletto. Tali particelle sono sufficientemente potenti da rompere molti legami chimici covalenti. Le radiazioni ultraviolette innescano una reazione chimica che provoca l'aumento

di volume dei materiali irraggiati, così il materiale estraneo è espulso dalla superficie a causa di quest'aumento di volume.

La tecnica è stata usata anche per la pulitura di lastre dagherrotipiche. Rispetto ad altre tecniche di pulitura, come ad esempio la pulitura elettrochimica, il laser permette il trattamento anche di dagherrotipi non virati all'oro e colorati. (Turovets I., 1998) Inoltre, l'alta selettività e precisione di trattamento e l'assenza di prodotti chimici hanno portato notevole interesse al suo utilizzo. I laser utilizzati nelle sperimentazioni di *Golovlev et al.* sono ad esempio di tipo Nd:Yag con lunghezze d'onda a 1064 e 532 nm con impulsi di 10 ns o 25 ps. I risultati descrivono come i trattamenti effettuati con laser con sorgente infrarossa (1064 nm) non siano accettabili, la pulitura risulta disomogenea e si notano alcuni distacchi della lamina d'argento dal substrato di rame. Buoni risultati si ottengono, invece, sulle lastre trattate con una sorgente a 532 nm dove il laser rimuove efficacemente lo strato di ossido superficiale senza intaccare il substrato dell'immagine. La differenza di risposta alle due sorgenti sembra essere attribuita alla maggior assorbimento da parte dello strato di ossido di lunghezze d'onda vicine a 532 nm rispetto a 1064 nm.

Le diverse proprietà ottiche delle patine possono portare ad una risposta non omogenea alle lunghezze d'onda utilizzate, questo può rappresentare un problema nella tecnica che può essere risolto solo con un'attenta analisi dei prodotti di degrado presenti in superficie. Anche un inappropriato controllo della sorgente può causare danni al manufatto come anche le radiazioni nell'UV e nell'IR emesse possono causare danni all'operatore. (Golovlev V.V., 2000)

1.6.4 METODI DI PULITURA ELETTROCHIMICI

La pulitura elettrochimica sembra essere finora uno dei metodi più utilizzati nella pulitura dei dagherrotipi. La tecnica venne proposta da M.S. Barger e W.B. White nel 1986. L'intervento consiste nell'immersione della lastra dagherrotipica in una soluzione elettrolitica mantenuta a pH 12. Generalmente si utilizza una soluzione costituita da una parte di idrossido d'ammonio (28%) e due di acqua. (Barger M.S.,1982b)

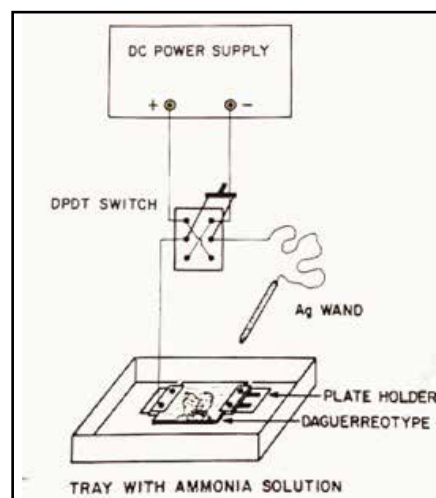
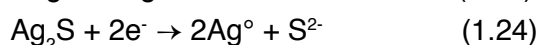


Figura 1.13: Settaggio e connessioni elettriche del procedimento di pulitura elettrochimica, Barger M.S.,1991, pag.194.

La corrente elettrica viene fornita da un alimentatore esterno che prevede un voltaggio massimo di 100 volt. Un polo dell'alimentatore viene collegato direttamente al dagherrotipo, invece l'altro ad un elettrodo mobile d'argento, il bagno viene mantenuto a temperatura ambiente.

L'elettrodo mobile d'argento viene utilizzato per direzionare la corrente nelle zone di maggior ossidazione della lastra. Quest'ultima viene posizionata in un apposito contenitore in nylon per mantenerla in posizione orizzontale e permetterne la connessione al circuito evitando in questo modo qualsiasi tipo di danno fisico alla delicata superficie della lastra. Un esempio di settaggio del circuito per questo tipo di pulitura è illustrato in figura 1.13.

Le reazioni coinvolte sono le seguenti:



Analisi effettuate su lastre pulite utilizzando questo metodo (*Barger et al.*) hanno confermato come il substrato dell'immagine dagherrotipica non venga alterato, ma vi sia solo un notevole miglioramento nella lettura dell'immagine in seguito all'asportazione dello strato di ossido superficiale. La tecnica di pulitura qui descritta è stata poi migliorata e sviluppata negli anni da altri autori primi tra questi Mike Robinson e Jérôme Monnier. (De Silva E., 2010)

La pulitura elettrochimica rappresenta un metodo efficace nella rimozione delle zone ossidate oltre che veloce e con costi contenuti, se confrontata con altre tecniche come il laser e la pulitura al plasma. Presenta però alcune limitazioni. L'immersione in soluzione delle lastre rappresenta un grosso limite nel trattamento e non permette la pulitura di lastre colorate. La presenza di pigmenti potrebbe infatti essere compromessa dal contatto con la soluzione. Anche i dagherrotipi non virati all'oro, essendo più vulnerabili non possono essere trattati con questa tecnica. Così come i dagherrotipi che presentano delle esfoliazioni dello strato d'argento non possono essere assolutamente trattati in una soluzione in quanto il loro degrado fisico si aggraverebbe. In questi casi la micro struttura potrebbe subire notevoli danni. L'assenza di selettività di intervento rappresenta un'altra limitazione nell'utilizzo della pulitura elettrolitica.

Date le premesse si è vista la necessità di sperimentare nuovi metodi di pulitura in grado di trattare con facilità e velocità d'intervento ogni tipo di lastra dagherrotipica. (Barger S. M., 1991).

1.7 UNA NUOVA TECNICA DI PULITURA SUPERFICIALE: IL PLASMA ATMOSFERICO

1.7.1 PRINCIPI

Si definisce plasma un gas costituito da ioni, elettroni e specie neutre presenti sia allo stato fondamentale che eccitato. Nel complesso il plasma è elettricamente neutro ma contenendo particelle cariche libere risulta essere elettricamente conduttivo. L'energia necessaria per generare e sostenere questo gas ionizzato può essere fornita da calore, corrente elettrica o radiazione

elettromagnetica.

Nei plasma generati da applicazione di un campo elettrico l'energia si trasferisce principalmente agli elettroni liberi per la loro maggiore mobilità e per la massa inferiore rispetto a quella degli ioni. Tale energia viene poi dissipata principalmente tramite collisioni elastiche e anelastiche con le altre specie presenti nel plasma. Tra le connessioni anelastiche le più importanti sono quelle di ionizzazione necessarie per il sostentamento del plasma. Nelle collisioni anelastiche esistono soglie di energia per l'attivazione di processi come quelli di ionizzazione. Infatti, perché si possa ottenere il plasma è necessario che una parte della popolazione degli elettroni abbia energia sufficiente per innescare tali processi. Le collisioni anelastiche possono creare specie eccitate che emettono fotoni e specie metastabili. Nel caso dei plasmi in atmosfera gli urti elastici e anelastici tra le diverse specie sono talmente frequenti che il sistema si termalizza e quindi l'energia assorbita dagli elettroni viene scaricata anche sulle altre specie aumentando così la temperatura del gas neutro e degli ioni.

Per molto tempo la presenza del vuoto era fondamentale per il verificarsi della maggior parte dei processi basati sul plasma. Lo sviluppo della tecnica ha ora permesso l'utilizzo del plasma in condizioni di pressione atmosferica rendendo il processo molto flessibile e ampliandone così il campo di utilizzo. La possibilità di lavorare in assenza di vuoto ha portato a modificare in modo sostanziale le apparecchiature utilizzate rispetto al plasma a bassa pressione.

In particolare, per ionizzare il gas a pressione atmosferica sono richiesti potenziali più elevati, infatti, il potenziale di ionizzazione V_b dipende dalla distanza tra gli elettrodi e dalla pressione secondo la legge di Paschen:

$$V_b = \frac{Bpd}{\log Apd - \log [\log (1 + 1/\gamma)]} \quad (1.25)$$

Dove d è la distanza tra gli elettrodi, A e B sono costanti sperimentali, γ è il coefficiente di emissione di elettroni secondari dal catodo e p la pressione,.

Le proprietà del plasma variano in funzione del tipo di generatore impiegato, della configurazione, della pressione e tipologia dei gas.

In questi ultimi anni sta prendendo sempre più piede l'impiego del plasma atmosferico che è in grado di innescarsi in condizione di pressione ambiente. L'assenza di vuoto ha semplificato l'utilizzo della strumentazione, cosicché il plasma atmosferico risulti più adatto per essere inserito in processi produttivi industriali con riduzione dei costi, dei tempi di trattamento e degli spazi necessari.

Essendo il plasma atmosferico tipicamente un plasma termico, la ricerca negli ultimi 10 anni si è impegnata a ridurre il carico termico sulle superfici che entrano in contatto con il plasma. Questa riduzione è attualmente possibile tramite l'utilizzo di diverse configurazioni che permettono di ampliare la gamma di substrati da trattare.

L'azione del plasma è quella di fornire delle specie fortemente attive (ozono, radicali...) che possono ridurre o ossidare le molecole sulla superficie del materiale trattato. L'azione del plasma può offrire la possibilità di ottenere reazioni chimiche sulla superficie senza che vi sia stato un contatto diretto.

Il plasma atmosferico può essere usato per un'azione di pulizia, attivazione o *etching*, per il deposito di rivestimenti sulle superfici e in modalità riducente per la riduzione degli strati di ossidazione presenti sulle superfici metalliche. (Viaro A., 2007) (Falzacappa E.V.,2011)

Plasma termico e non termico

Le proprietà del plasma variano a seconda del tipo di generatore impiegato e della quantità di energia che da esso proviene. I due parametri che descrivono il plasma sono la densità elettronica e la temperatura. Variando questi due parametri si possono distinguere numerosi tipi di plasma come descritto in fig. 1.14.

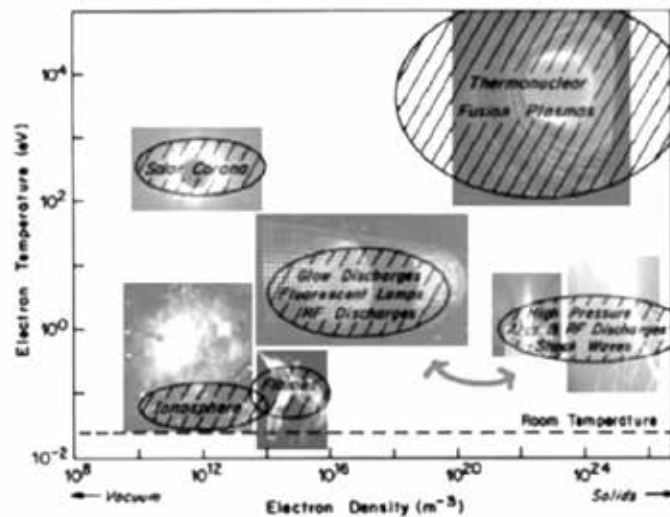


Figura 1.14 : Classificazione dei tipi di plasma in base alla densità elettronica e temperatura.

Le sorgenti di plasma atmosferico si posizionano generalmente tra i “*glow discharge*” e gli “*arc*”. I tipi di plasma possono essere classificati anche come:

1. LTE- plasma, ossia plasma in equilibrio termodinamico locale
2. Non-LTE-plasma, ossia plasma in non equilibrio termodinamico locale

La nozione di equilibrio termodinamico locale è molto importante poiché la determinazione dei parametri del plasma si basa sulle relazioni che distinguono LTE plasma dal non LTE. (Griem H.R., 1962)

I parametri considerati sono: la distribuzione delle particelle, il grado di eccitazione e la temperatura. In un plasma LTE le transizioni delle specie eccitate e le reazioni chimiche sono governate da collisioni e queste devono essere reversibili, nel senso che ogni tipo di collisione sarà bilanciata dalla reazione inversa. (Moisan M., 1996) Per un plasma LTE la temperatura delle particelle pesanti è molto vicina a quella dei suoi elettroni.

	LTE plasma	Non-LTE plasma
Nome comune	Plasma Caldo	Plasma Freddo
Proprietà	$T_e = T_h^*$ Elevata densità elettronica $10^{21}-10^{26} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ Le collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti creano le specie reattive del plasma, mentre le collisioni elastiche scaldano le particelle pesanti	$T_e \gg T_h$ Bassa densità elettronica $< 10^{19} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ Le collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti inducono la reattività chimica del plasma, mentre le particelle pesanti sono lievemente scaldate dalle poche collisioni elastiche (motivo per cui l'energia degli elettroni rimane elevata)
Esempi	Arc plasma $T_e = T_h \approx 10\,000 \text{ K}$	Glow discharge $T_e \approx 10\,000-100\,000 \text{ K}$ $T_h \approx 300-1000 \text{ K}$

* T_e = temperatura degli elettroni; T_h = temperatura delle particelle pesanti

Tabella 1.5: Principali caratteristiche dei LTE e non-LTE plasma

In accordo con il criterio di Griem (Griem H.R., 1963), un plasma omogeneo si trova in condizioni di LTE se la densità elettronica (n_e) soddisfa:

$$n_e = 9 \cdot 10^{23} \left(\frac{E_{21}}{E_{H^+}} \right)^3 \left(\frac{kT}{E_{H^+}} \right) \quad (\text{m}^{-3}) \quad (1.26)$$

dove:

E_{21} rappresenta il gap energetico tra lo stato fondamentale e quello di prima ionizzazione

$E_{H^+} = 13,58$ è l'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno

T è la temperatura del plasma.

Si noti il forte legame che esiste tra la densità elettronica per il LTE plasma e il primo stato di eccitazione.

I vincoli affinché un plasma possa definirsi in LTE sono rigidi e ciò comporta che molti plasmi devino dall'equilibrio, specialmente quelli di bassa densità, in quanto ad essi corrisponde un minor numero di collisioni ed un allontanamento dalle condizioni di reversibilità, oppure quelli di bassa omogeneità che implicano maggiori gradienti di temperatura e di distribuzione delle cariche, con conseguenti fenomeni di diffusione.

Nei plasmi di non equilibrio si distingue tra la temperatura degli elettroni T_e e quella delle particelle pesanti T_h . Data l'enorme differenza di massa tra elettroni e particelle pesanti, la temperatura del plasma (o del gas) è fissata da T_h . L'allontanamento dalla condizione di LTE è tanto più marcato quanto più è alta la differenza tra le due temperature. In fig. 1.15 si osserva l'influenza della pressione nel passaggio da un "glow discharge" ($T_e > T_h$) ad un "arc discharge".

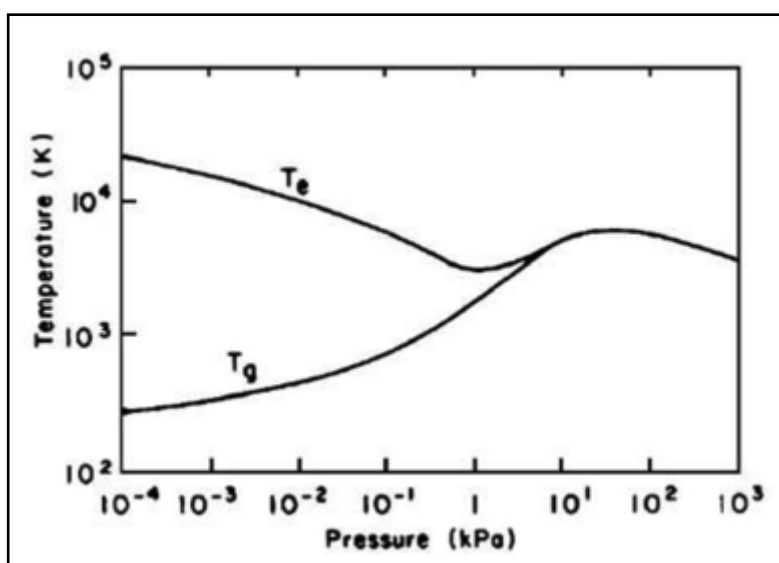


Figura 1.15: Temperatura del plasma (elettroni e particelle pesanti) in funzione della pressione in plasma arc di mercurio.

I plasmi di bassa pressione (da 10^{-4} a 10^{-2} kPa) sono di tipo non LTE. La temperatura delle particelle pesanti è più bassa di quelle degli elettroni. Le collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti eccitano e ionizzano quest'ultime ma non aumentano la loro temperatura. Quando la pressione cresce, le collisioni si intensificano ed inducono sia una reattività chimica del plasma (urti anelastici) che il riscaldamento delle particelle pesanti (urti elastici). La differenza tra T_e e T_h si riduce: il plasma si avvicina allo stato di LTE, anche se non lo raggiunge. Il significativo gradiente di proprietà nel plasma limita una particella, che si muove nella scarica, nel raggiungimento dell'equilibrio. La densità di potenza di alimentazione influenza notevolmente lo stato del plasma (LTE o non LTE); un'alta densità di potenza induce un LTE plasma, mentre un non-LTE è favorito da una bassa densità di potenza o da un'erogazione pulsata. (Tendero C., 2006)

1.7.2 RECENTI SVILUPPI: IL PLASMA JET A PRESSIONE ATMOSFERICA

Il plasma utilizzato in questo lavoro di tesi è un plasma atmosferico a bassa temperatura in configurazione a 'torcia' sviluppato dalla società Nadir S.r.l. nell'ambito di un progetto europeo dedicato allo sviluppo di un sistema al plasma atmosferico per il settore dei beni culturali (www.pannaproject.eu). Il sistema si basa su una configurazione di tipo *dielectric barrier discharge* (DBD) ed appartiene alla categoria dei non-LTE plasma ossia un plasma freddo.

La configurazione comune ai sistemi DBD di geometria cilindrica è quella di avere una coppia di elettrodi anulari posti attorno ad un cilindro di materiale dielettrico all'interno del quale viene fatto fluire il gas da ionizzare. Applicando un'opportuna tensione agli elettrodi si ottiene l'innesco del plasma all'interno del cilindro, ed i cui prodotti fluiranno verso l'esterno, sospinti dallo stesso flusso di gas, attraverso l'ugello posto all'estremità opposta che delimiterà la geometria della piuma di plasma in uscita. A differenza dei sistemi DBD tradizionali quello sviluppato da Nadir Srl presenta una doppia

coppia di elettrodi: una prima coppia a cui viene applicata un'alta tensione (approssimativamente 10kV) che lavora a bassa frequenza, e che ha il compito di innescare il plasma, ed una seconda coppia di elettrodi collegati ad un generatore in radiofrequenza che ha invece il compito di sostenere il plasma in condizioni di alta frequenza al fine di ridurre la mobilità degli ioni rispetto a quella degli elettroni; tale accorgimento consente di ottenere un plasma molto ricco di specie attive ad una temperatura più bassa.

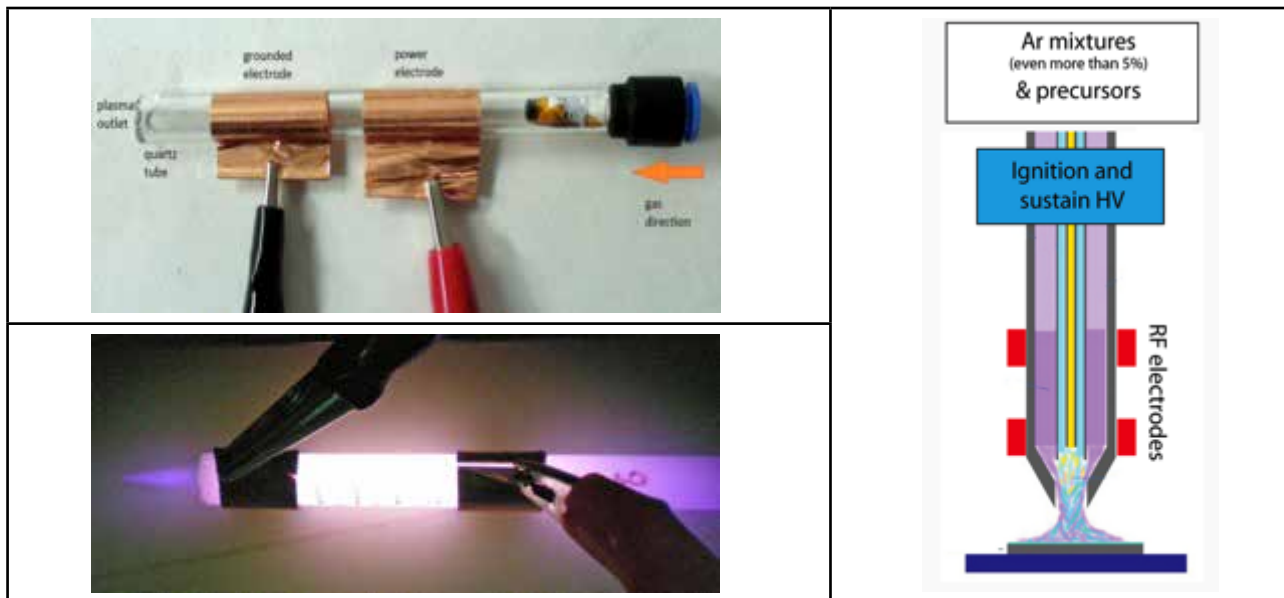


Figura 1.16: A) esempio di funzionamento di un sistema DBD tradizionale. B) Schema di funzionamento del sistema Stylus Plasma Noble – Soft Jet caratterizzato da una coppia di elettrodi HV, da una coppia di elettrodi RF e da un sistema di nebulizzazione per la deposizione di rivestimenti sottili (non utilizzato in questo lavoro di tesi), tratto da [7].

1.7.3 APPLICAZIONI NEL CAMPO DEI BENI CULTURALI

Recentemente il trattamento di superfici con la tecnologia del plasma atmosferico sta riscuotendo un forte interesse nel campo della produzione industriale. Negli ultimi anni le applicazioni e gli utilizzi di questa tecnica sono stati numerosi; i trattamenti consentono di ottenere caratteristiche idrofiliche o idrofobiche, deposizioni di rivestimenti anti-macchia, barriera, anti-corrosione e/o anti-sticking, la nanostrutturazione, l'erosione, la sterilizzazione delle superfici ed il trattamento in atmosfere riducenti. (M.A Lieberman, 1994)

Tuttavia la maggior parte dei processi basati su questa tecnologia hanno richiesto per molto tempo la presenza del vuoto; lo sviluppo della tecnica ha ora permesso l'utilizzo in condizioni di pressione atmosferica. La possibilità di lavorare in assenza di vuoto permette di utilizzare la strumentazione su materiali di diverse dimensioni e soprattutto di applicare la tecnica nel campo dei beni culturali. Il plasma jet qui descritto apporta altre innovazioni che risiedono nelle contenute dimensioni che permettono facilità di trasporto e manipolazione dello strumento, l'alta versatilità che permette di trattare selettivamente determinate aree di materiali anche caratterizzate da superfici curve.

Le applicazioni più comuni di questo tipo di plasma risiedono nel trattamento di materiali lapidei ad esempio come descritto da Plugfelder et al. per la rimozione di film idrorepellenti da pitture murali. La particolare configurazione dello strumento è adatta all'utilizzo in situ data la presenza di una torcia che ne permette la manipolazione senza l'utilizzo di guide meccanizzate. Nel campo metallurgico il plasma è stato applicato nella rimozione di strati di corrosione su metalli archeologici, come ad esempio monete d'argento e per il trattamento delle patine dei bronzi archeologici che si sono prodotte in ambienti ricchi di cloruri. (Goras B.T., 2010) (Papadopoulou O., 2013) E.G. Ioanid, inoltre, sperimenta la pulitura al plasma di fotografie su carta con strati emulsionati. (Ioanid E.G., 2011)

L'esperienza mette in luce come i normali trattamenti di pulitura possano oltre che migliorare significativamente la lettura dell'immagine anche andare a danneggiarla. Il trattamento e la pulitura di dagherrotipi con plasma a bassa pressione viene proposto per la prima volta da Daniels nel 1981. E' stato riportato in letteratura che nei primi esperimenti di pulitura al plasma si riscontrava la formazione di un film biancastro soprattutto nei punti maggiormente affetti da corrosione. (Turovets I., 1998) (Daniels, 1981)

Recenti sviluppi della tecnica sono stati descritti in un lavoro redatto da Boselli et al. all'Università degli Studi di Bologna. Il lavoro prevedeva il trattamento di dagherrotipi con un plasma atmosferico di tipo industriale a bassa temperatura ed il monitoraggio dell'intervento attraverso tecniche non invasive quali SEM-EDS, micro Raman e ATR-FTIR. Il plasma jet utilizzato era di tipo kINPen Neoplas Tools GmbH con un flusso di gas di 5 l/min costituito da una miscela argon-idrogeno ed una percentuale di idrogeno del 35 %. L'intervento è stato eseguito montando lo strumento su una guida meccanizzata che permetteva di scansionare la lastra con movimenti regolari e con una velocità di 20 cm/min. (Boselli M., 2013)

L'innovazione introdotta dallo Stylus Plasma Noble Soft Jet, utilizzato in questo lavoro di tesi, risiede nell'uso di un plasma costituito da una miscela argon-idrogeno con una percentuale di quest'ultimo solo dello 0,4 % in un flusso totale di 10 l/min. Importante caratteristica di quest'ultima strumentazione, risiede nella facile manipolazione per indirizzare il trattamento nelle zone maggiormente affette da ossidazione.

2. MATERIALI E METODI

2.1 METODOLOGIE SCIENTIFICHE DI INDAGINE DIAGNOSTICA APPLICATE AL DAGHERROTIPO

I dagherrotipi, come spiegato nel cap. 1, sono oggetti estremamente fragili che possono subire alterazioni solo con la semplice manipolazione, per le analisi è stato quindi necessario utilizzare tecniche di indagine non invasive in modo da poter evitare di asportare materia dall'opera. Prima intervenire su un'opera ed in particolare prima di sperimentare su di essa una nuova tecnica, come nel nostro caso, vanno eseguite delle analisi scientifiche per comprendere e documentare i suoi materiali costitutivi ed i meccanismi chimici, fisici e biologici che hanno portato al suo degrado. Le analisi scientifiche vanno poi ripetute nel corso e dopo l'intervento in modo da poterne poi confrontare i risultati.

L'obiettivo è verificare che le lastre non subiscano alterazioni di natura chimico-fisica in seguito ad un trattamento con plasma atmosferico.

Dopo il loro smontaggio, le lastre necessitano una manipolazione molto frequente durante la fase di analisi e di trattamento, è stato quindi necessario realizzare degli appositi montaggi temporanei. Sotto la supervisione di un restauratore di fotografie specializzato, le lastre sono state rimosse dal loro montaggio originale e fissate temporaneamente in un supporto in cartoncino, lasciando visibile la lastra intera recto e verso. L'applicazione di spessori in cartoncino sui margini di questo montaggio ha permesso di sigillare la lastra tra due vetri senza alcun danno alla loro superficie. L'operazione di apertura e successiva sigillatura di questi montaggi temporanei è semplice e veloce ed ha facilitato quindi l'esecuzione di tutte le analisi sulla lastra nuda.

Le lastre sono state fotografate prima e dopo i trattamenti con fotocamera reflex, le immagini vengono registrate in luce visibile, radente e UV al fine di effettuare una documentazione macroscopica dei dagherrotipi.

Il microscopio metallografico ha permesso la registrazione di immagini ingrandite di zone specifiche delle lastre e di monitorare le variazioni visuali cromatiche della loro superficie. Le analisi con SEM-EDX hanno invece permesso di indagare la morfologia delle zone di alte e basse luci e di registrare gli spettri EDX per l'analisi elementare nelle zone considerate. Il profilometro ottico ha permesso di misurare le variazioni di rugosità media della superficie.

La lastra A8, presentando questa numerosi depositi di natura biologica (muffe), è stata sottoposta a prelievi per la coltura delle muffe e per la loro identificazione. Infine, si è proceduti alla pulitura con plasma atmosferico.

2.1.1 DESCRIZIONE DEI MONTAGGI CONSERVATIVI TEMPORANEI

Per ogni dagherrotipo si è utilizzato del cartoncino bianco di 0,5 mm senza riserva alcalina, nastro adesivo Filmoplast P90, nastro biadesivo 3M 415, e due vetri in boro silicato. Le dimensioni della lastra sono state riportate sul cartoncino per realizzare un passe-partout munito di una finestra delle

stesse dimensioni della lastra. (fig. 2.1a).



Figura 2.1: a) Passe partout in cartone con finestra per l'inserimento della lastra. b) Fissaggio della lastra al passe partout con filmoplast.

La lastra è stata incastrata nella finestra del passe-partout tramite due striscioline di nastro adesivo conservativo Filmoplast P90 applicate sul retro. Sono stati utilizzati un'altro passe-partout in cartone per il verso e degli spessori, sempre in cartone conservativo per il recto, in modo da evitare il contatto della superficie della lastra con il vetro. Questo pacchetto è stato poi sigillato con un unico nastro di Filmoplast P 90 passato due volte.



Figura 2.2: Schema di montaggio conservativo temporaneo.



Figura 2.3: a) Applicazione dello nastro in Filmoplast sui bordi del vetro. b) fronte del montaggio temporaneo. c) retro del montaggio temporaneo.

2.1.2 TECNICHE FOTOGRAFICHE: LUCE VISIBILE E UV

L'analisi visuale delle opere è stata eseguita fotografandole con fotocamera digitale DSLR Nikon D3100 e Nikon D200 rispettivamente con obiettivi Nikon 18-55 mm e 35 mm. Le lastre essendo riflettenti devono essere fotografate in modo tale che non ne risultino riflessioni. Per ovviare a questo problema è stato adottato il seguente metodo di ripresa: la macchina fotografica è stata schermata con un cartone nero ritagliato centralmente secondo il diametro dell'obiettivo. Vengono posti due fari illuminanti con inclinazione di 30° rispetto al piano della lastra. Il settaggio delle riprese è illustrato in fig. 2.4.

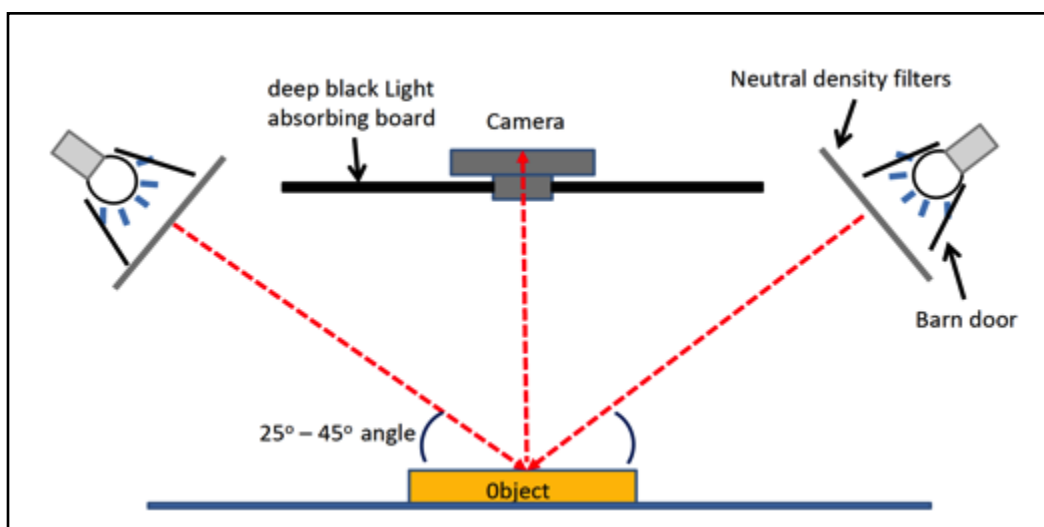


Figura 2.4: Settaggio della ripresa in luce visibile per la documentazione fotografica dei dagherrotipi.

Le lastre vengono fotografate sia in positivo che in negativo, la documentazione dell'immagine in negativo viene effettuata inclinando la lastra di circa 30° rispetto al punto di ripresa.

La fluorescenza ultravioletta viene registrata illuminando il campione con una radiazione di lunghezza d'onda di 254 nm ed acquisendo l'immagine con le fotocamere precedentemente descritte. In tal modo si registrano soprattutto le radiazioni visibili derivate dall'eccitazione del campione irradiato nell'UV. Il raggio irradiante viene in parte assorbito e in parte riflesso dagli strati superficiali della lastra. La radiazione incidente eccita le molecole della sostanza fluorescente e promuove la transizione di un elettrone ad un livello energetico più elevato. Entro poche decine di nanosecondi l'elettrone torna al livello energetico dello stato fondamentale emettendo una radiazione a lunghezza d'onda maggiore rispetto a quella incidente.

La luce ultravioletta viene utilizzata in genere come metodo d'indagine non invasivo, per l'identificazione, la caratterizzazione e la valutazione delle condizioni e dei trattamenti delle fotografie. Le sorgenti di luce Ultra Violetta sono delle lampade di Wood portatili, la lunghezza d'onda viene impostata a 254 nm (UVC). Le foto vengono effettuate in una stanza buia in modo tale che l'unica sorgente illuminante siano le lampade di Wood e non vi siano interferenze con la luce visibile. Il settaggio per la ripresa è quello rappresentato in figura 3, ma in questo caso gli illuminanti sono lampade di Wood. Poiché si vogliono misurare solo le radiazioni visibili derivate dall'eccitazione del

campione si antepongono alla macchina fotografica due filtri, uno per bloccare l'UV riflesso (filtro Kodak 2E) e l'altro per la compensazione del colore (filtro Kodak CC50Y).

2.1.3 MICROSCOPIO OTTICO E METALLOGRAFICO

Per l'analisi visuale della superficie si sono utilizzati due microscopi operanti in luce riflessa: uno stereo microscopio ed un microscopio metallografico.

Le prime immagini sono state registrate attraverso l'utilizzo di uno stereo microscopio Leica Wild M3Z, appoggiando la macchina reflex (Nikon D200) direttamente sugli oculari. L'obiettivo dell'analisi è di effettuare un'accurata osservazione della superficie delle lastre e documentarne i fenomeni di degrado presenti.

Il microscopio utilizza una serie di lenti per ottenere l'ingrandimento del campione analizzato. Il campione viene illuminato con luce visibile, la luce che attraversa il campione può essere trasmessa o riflessa. Il microscopio è costituito dalla combinazione di due sistemi di lenti convergenti: l'oculare e l'obiettivo. L'oggetto da osservare viene posto davanti all'obiettivo che ne fornisce un'immagine reale, capovolta e ingrandita. Questa immagine viene fatta cadere davanti all'oculare a distanza opportuna, che ne dà un'altra, virtuale, ingrandita e orientata nel verso opposto. Le caratteristiche di un microscopio ottico sono: l'ingrandimento, il contrasto e il potere risolutivo. Si definisce ingrandimento il rapporto tra le dimensioni dell'oggetto originale e quelle della sua immagine ingrandita. Il potere risolutivo è la distanza minima in cui due punti vengono osservati dallo strumento come punti distinti. Il contrasto dipende dalla differenza di luce che attraversa il campione in trasmissione.

Per una più accurata e dettagliata analisi visuale della superficie metallica dei campioni e dei suoi prodotti di degrado si è utilizzato un microscopio ottico di tipo metallografico. Il modello utilizzato presso il laboratorio è un Leica DM6000 B. Il microscopio metallografico si differenzia dal microscopio comune perché il campione metallico può essere osservato solo per riflessione. L'obiettivo del microscopio metallografico raccoglie solo la luce che è riflessa dal campione a differenza del microscopio comune che raccoglie anche la luce che attraversa il campione. Il microscopio metallografico permette di arrivare ad ingrandimenti di 1000x, ha però una bassa profondità di campo nel senso che difficilmente mette a fuoco dettagli posti su piani differenti. Le immagini sono state registrate utilizzando due illuminanti diversi. L'illuminazione può essere in campo chiaro o campo scuro (*bright field* e *dark field*). Nell'illuminazione in campo chiaro il campione viene illuminato normalmente cioè l'obiettivo raccoglie tutta la luce che è riflessa dal campione. L'illuminazione in *dark field* o a campo scuro invece è fatta in modo tale che l'obiettivo raccolga solo la luce che viene diffusa dal campione.

2.1.4 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

L'analisi al microscopio elettronico a scansione SEM corredata da microsonda elettronica EDS è un'analisi di tipo qualitativo e semi-quantitativo e permette un'indagine di tipo non distruttivo per il campione. Il SEM è uno strumento che permette la scansione della superficie di un campione attraverso l'utilizzo di un fascio di elettroni collimato in una camera da vuoto. L'interazione fascio-

campione genera vari segnali che vengono acquisiti da opportuni *detectors* e successivamente elaborati fino a formare un'immagine ingrandita della sua superficie che appare in livelli di grigio.

Abbiamo 3 tipi diversi di segnali:

1. Il segnale degli elettroni secondari, i quali forniscono un'immagine del campione che mette in evidenza la sua tridimensionalità e la sua morfologia;
2. il segnale degli elettroni retro diffusi (*back scattered electrons*) che mette in evidenza la distribuzione degli elementi all'interno del campione;
3. il segnale dei raggi x emessi per fluorescenza dal campione dopo l'irradiazione che ci permette di effettuare un'analisi qualitativa e semiquantitativa.

Quando il fascio incidente ha energia sufficiente avviene l'emissione di radiazioni elettromagnetiche caratteristiche degli spettri degli elementi presenti a causa della ionizzazione di gusci elettronici degli atomi. La ionizzazione dei gusci interni si verifica per un allontanamento di un elettrone da uno o più degli orbitali K, L, M, N che circondano l'atomo. Gli elettroni che occupano gli orbitali più esterni riempiono le vacanze createsi emettendo, nel passaggio dal guscio esterno a maggior energia a quello più interno a minor energia, un fotone di lunghezza d'onda caratteristica per ciascun elemento e con energia pari alla differenza di energia degli orbitali interessati. Ogni radiazione viene indicata con due lettere: la prima identifica l'orbitale che cede l'elettrone e la seconda in caratteri greci (α , β , γ) riporta lo stato di provenienza dell'elettrone. Ad esempio $K\alpha$ e $K\beta$ indicano rispettivamente i salti quantici da L a K e da M a K.

I raggi X, una volta prodotti, devono poter essere separati secondo la loro lunghezza d'onda- energia e ne deve essere misurata l'intensità. La tecnica analitica che permette di separare ed analizzare le diverse radiazioni presenti nello spettro di emissione è la spettrometria dei raggi X. Uno spettrometro è uno strumento costituito da un elemento disperdente capace di separare le radiazioni caratteristiche, e da un rivelatore costituito da un contatore che misura l'intensità delle stesse. In questo caso si utilizza uno spettrometro a dispersione di energia EDS in cui le radiazioni sono analizzate in base alla loro energia.

La sensibilità dello strumento è molto elevata, le moderne strumentazioni sono capaci di arrivare ad ingrandimenti di circa 100.000x. La sensibilità della microsonda EDS è buona a partire da elementi con numero atomico maggiore di 5, quindi si rilevano bene elementi a partire dal Boro in poi.

Il SEM è composto da una colonna, una camera per il campione, un monitor ed una sezione per i comandi. L'interno della colonna è mantenuto in alto vuoto e gli elettroni prodotti dalla sorgente sono collimati in un sottile fascio attraverso delle lenti elettromagnetiche (*condenser and objective lenses*). Quando viene fatta passare una corrente si genera un campo elettromagnetico parallelo all'asse della lente. Il campo, agendo sulla carica elettrica dell'elettrone, "devia" il suo moto.

Applicando un segnale a scansione alle lenti di deflessione il fascio elettronico viene scansionato attraverso la superficie del campione. La camera è costituita da un porta campioni con un *detector* per elettroni secondari che permette di catturare il segnale prodotto e, a seconda dello strumento,

un *detector* per BSE e raggi X. Al di sotto dello strumento è connessa una pompa da vuoto per mantenere all'interno della colonna le specie in condizioni di alto vuoto. Infatti, se gli elettroni incontrassero una certa quantità di molecole d'aria nel loro tragitto per raggiungere il campione, questi colliderebbero con le molecole di gas e si disperderebbero senza raggiungere il campione. Lo strumento utilizzato è un Hitachi Tabletop Microscope TM3000 accoppiato con microsonda EDX con *software* SwiftED3000, particolarmente adatto per l'analisi dato che permette l'inserimento del campione intero all'interno della camera da vuoto di dimensioni 7x8 cm. L'energia del fascio viene impostata a 15 KeV sia per l'analisi morfologica che per quella elementare. Le lastre, estratte dall'apposito montaggio temporaneo, vengono inserite all'interno della camera del SEM e fissate al porta campioni in metallo con scotch conduttore (fig. 2.5a). Quindi si esegue un modello della lastra mediante carta millimetrata sul quale si vanno a segnare i punti analizzati. La camera dello strumento permette uno spostamento lungo gli assi X/Y di 17,5 mm. Si è potuto analizzare solo la zona centrale dei dagherrotipi essendo questi di cospicue dimensioni (7 x 8 cm), tranne che per il dagherrotipo A5 che presenta dimensioni minori (6,7 x 4,8 cm).



Figura 2.5: a) Applicazione di nastro adesivo conduttore per l'ancoraggio della lastra al porta campioni. b) posizionamento della lastra A5 sul porta campioni del SEM.

2.1.5 PROFILOMETRO OTTICO

Lo strumento utilizzato per monitorare le variazioni di rugosità delle superfici è un profilometro ottico a non-contatto ADE Phase Shift MicroXAM. Si tratta di un profilometro ad alta sensibilità. Questo strumento permette di ottenere il profilo della superficie in analisi e di misurarne con grande precisione la rugosità media. Il sistema utilizza l'interferometria a luce bianca per acquisire l'immagine e misurare la rugosità di una superficie a risoluzione nanometrica. La misura avviene senza contatto.

La luce viene divisa in due fasci nell'obiettivo interferometrico. Una parte viene riflessa dalla superficie di test, l'altra viene riflessa da un piano di riferimento, di alta qualità all'interno dell'obiettivo.

Ambedue i fasci vengono diretti verso la telecamera digitale.

L'interferenza tra i due fronti d'onda da luogo a una immagine di frange chiare e scure che danno informazioni sulla struttura superficiale del campione sotto test. Viene effettuata una scansione del campione muovendo l'obbiettivo con un trasduttore piezoelettrico, per ogni pixel della telecamera digitale.

Si ottiene una mappa 3D misurando in ogni punto la posizione dell'obbiettivo corrispondente. Lo strumento può indagare aree fino a 20 mm² con una risoluzione verticale di 1 nm.

I campioni vengono smontati dai propri montaggi temporanei e appoggiati sul piano del profilometro, si analizzano per ognuno un punto di alte ed uno di basse luci. Lo strumento fornisce un'immagine 2D ed un profilo 3D della superficie in analisi.

2.1.6 PRELIEVI MICROBIOLOGICI

I miceti ossia le muffe sono microrganismi multicellulari e unicellulari, eucarioti ed in genere aerobi. I funghi sono caratterizzati da cellule con nucleo provvisto di membrana cellulare e parete cellulare composta di norma da chitina; attuano la riproduzione sessuata o asessuata per mezzo di spore. Le muffe presentano un tallo (corpo) formato da filamenti, le ife, che si sviluppano a formare un micelio vegetativo e riproduttivo.

I prelievi di questi microrganismi permettono di effettuare un'identificazione del tipo di muffa presente sul dagherrotipo, questi sono stati eseguiti sulla superficie del campione A8. Si è utilizzato un *cotton fioc* sterile che viene appoggiato nella zona di prelievo e strofinato per 20 secondi. Con delle forbici sterili viene tagliata la punta del *cotton fioc* e riposta all'interno di una piastra Petri da coltura. Le piastre contengono un terreno di coltura generico per la proliferazione dei funghi, costituito da MEA (*Malt Extract Agar*) e, dopo l'inoculo, vengono chiuse con Parafilm. Le piastre vengono riposte per almeno 1 settimana all'interno di un incubatore a 24 °C.

Composizione MEA (*Malt Extract Agar*):

Malt extract : 30 g/l

Mycological peptone : 5 g/l

Agar: 15 g/l

2.1.7 SORGENTI AL PLASMA

Il plasma impiegato in questa sperimentazione è un plasma atmosferico a bassa temperatura, *Stylus Plasma Noble - Soft Jet* sviluppato da Nadir s.r.l. e si basa su un sistema di tipo DBD.

Il flusso di gas utilizzato è Argon, e per questo lavoro di tesi è stato utilizzato in modalità riducente, che consiste nell'introdurre una piccola percentuale di idrogeno nella miscela di gas ionizzante. Si è utilizzata una percentuale di H₂ in Ar pari allo 0,4 %, ed un flusso complessivo della miscela pari a 10 l/min. Per tutta la sperimentazione è stato inoltre introdotto all'esterno un flusso di azoto alla pressione di 1 bar al fine di raffreddare gli elettrodi, ed al fine di isolare, tramite un opportuno cappuccio, la piuma di plasma dal contatto con l'ossigeno presente nell'aria, garantendo il mantenimento dell'atmosfera

riducente necessaria a questo lavoro (fig. 2.6).

La configurazione di questo tipo di plasma atmosferico è a torcia infatti è possibile utilizzarlo manualmente come una penna permettendo quindi il facile trattamento di manufatti artistici. E' possibile direzionarlo nei punti di maggior interesse. Il plasma lavora ad una potenza molto bassa, sempre inferiore ai 100W, e permette al materiale trattato di non superare la temperature di 50°C; per questo è particolarmente adatto per il trattamento di manufatti artistici che spesso sono molto sensibili al calore. In questo lavoro, nel trattamento delle lastre dagherrotipiche, si è deciso di mantenere la torcia in posizione fissa montandola su di un sostegno, e di movimentare manualmente il campione appoggiato su di un apposito portacampioni (fig. 2.6). Il movimento continuo del supporto permette di evitarne il surriscaldamento e di direzionare il trattamento nelle zone maggiormente affette da ossidazione. L'area dello spot di trattamento equivale a 1 cm².

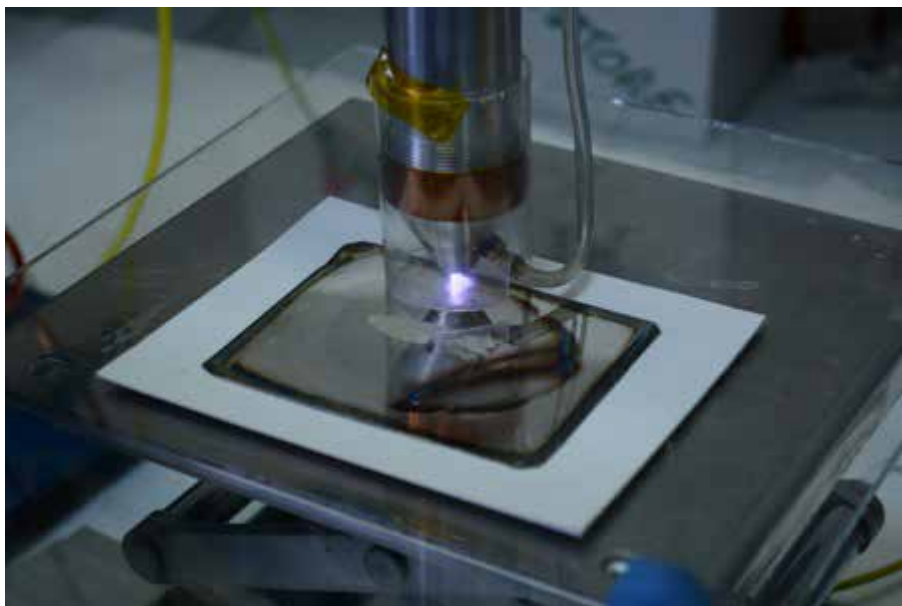


Figura 2.6: Trattamento con plasma atmosferico su lastra A3.

2.2 SCHEDE TECNICHE DEI CAMPIONI

I dagherrotipi studiati in questa tesi sono stati sempre fotografati prima e dopo il loro trattamento. Le lastre sono state fotografate all'interno del loro montaggio con una reflex ed un microscopio ottico. Dopo il suo smontaggio la lastra viene fotografata sia in positivo che in negativo. Attraverso l'illuminazione UV si sono registrate delle immagini che hanno permesso di individuare la presenza di zone fluorescenti. Sono state compilate delle schede tecniche che descrivono lo stato di conservazione delle lastre in maniera puntuale, diversificando i vari tipi di alterazioni riscontrati secondo tre categorie: chimiche, fisiche, biologiche. La mappatura del degrado invece ci permette di individuare graficamente la localizzazione delle alterazioni sulla lastra.

2.2.1 SCHEDA TECNICA A1

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA DAGHERROTIPO A1 TAL QUALE	
RECTO	VERSO
	
(a)	(b)

Tabella 2.1: Foto in luce visibile di dagherrotypo A1 a) recto b) verso.

LASTRA A1 DOPO LO SMONTAGGIO

LUCE NORMALE



(a)



(b)

MICROSCOPIO OTTICO



(c)



(d)

Tabella 2.2: Foto in luce visibile di lastra smontata (a) recto (b) verso; dettagli ripresi con microscopio ottico (c) braccio sinistro del soggetto ritratto con numerosi depositi di polvere (d) viso del soggetto ritratto con depositi di polvere e macchie.

SCHEDA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


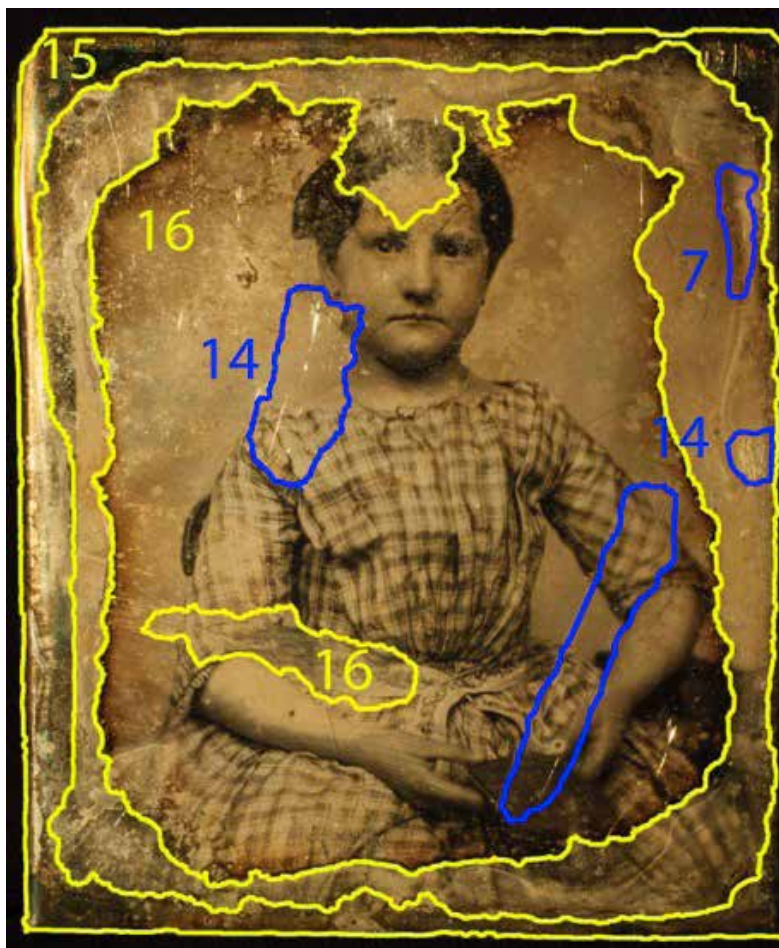
DESCRIZIONE Foto 	Collezione didattica	Cà Foscari		
	N° di inventario	CA_FO_BT_A1		
	Titolo / Descrizione dell'immagine	Ritratto a tre quarti di ragazza seduta con vestito a quadri e libro tra le mani.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca. 1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano	Europeo	
		Mat in ottone lavorato con decorazione a incisione. Contenitore in pelle con 2 ganci laterali.		
		Lastra	Astuccio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	8,3x7		
	Annotazioni			
	Punzone	Asterisco Gaudin Doublé 40.		
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione			
Verniciatura			Si	

Tabella 2.3: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione per dagherrotipo A1.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.4: Mappatura del degrado di dagherrotipo A1, i numeri inseriti corrispondono ai degradi presenti in tabella 2.5.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	LASTRA	ASTUCCIO	VETRO		LASTRA	ASTUCCIO	VETRO
1. Abrasione		X		15. Ossidazione	x		
2. Impronta digitale				16. Macchie	x		
3. Esfoliazione				17. Macchie di ossidazione			
4. Depositi	x	x	x	18. Corrosione			
Polvere	x	x	x	19. Ossido di rame			
5. Adesivo				20. Altro			
6. Nastro adesivo	x			21. Solfurazione			
7. Deformazione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura		x					
9. Strappo		x					
10. Lacuna					LASTRA	ASTUCCIO	VETRO
11. Sollevamento				22. Insetti			
12. Sigillatura				23. Muffa			
13. Elementi mancanti		x		24. Foxing			
14. Graffi	x	x	x				

Tabella 2.5: Tipi di alterazioni presenti su dagherrotipo A1.

Descrizione

Il dagherrotipo A2 raffigura una bambina vestita con un abito a quadri seduta di tre quarti con in mano un libro. Il montaggio è costituito da un astuccio in legno ricoperto di pelle, all'interno vi è un *mat* in ottone con finestra bilobata ed una decorazione a incisione. Del contenitore si è conservata solo la parte inferiore con il rispettivo montaggio in ottone. Il contenitore è in pelle color marrone scuro e sul retro sono presenti molte lacune da strappo che lasciano intravedere il legno sottostante. Vi è un gancio laterale per la chiusura.

Il montaggio, costituito da un *mat* in ottone con finestra bilobata, non presenta degrado visibile. Il *preserver* risulta mancante. Il vetro risulta abbastanza sporco nella parte inferiore con la presenza di depositi superficiali polverulenti. Alcuni graffi sono visibili sulla parte superiore del vetro.

Questo dagherrotipo è stato precedentemente aperto, alcune parti del montaggio originale sono mancanti. La tipologia delle macchie che si riscontrano in particolare nella zona centrale della lastra, indica un probabile intervento di pulitura chimica.

La fase di smontaggio ha permesso l'osservazione della lastra nel suo intero, attraverso la mappatura del degrado si sono diversificati i vari tipi di alterazione ed è stata individuata la loro localizzazione sulla lastra. La lastra si trova in cattivo stato di conservazione vi è una predominanza di alterazioni di tipo chimico, si nota una macchia di ossidazione sui bordi che si estende per tutto il confine di questa. Nella zona centrale si nota una macchia di colorazione bruna che va a sovrapporsi su tutta l'immagine. Appena sopra al braccio sinistro vi è un'altra tipologia di macchia, con una tonalità lattiginosa. Sono visibili anche alterazioni di tipo fisico, in alto a sinistra si nota una deformazione della lastra che si estende verticalmente per circa 1 cm. Si notano inoltre molti graffi localizzati soprattutto sulla parte destra della foto.

Sul retro vi è la tipica colorazione del rame caratteristica costituente la lastra metallica di supporto di un dagherrotipo, si notano molte macchie di ossidazione di color bruno. Lungo i lati sono presenti i residui dell'applicazione di nastro adesivo.

2.2.2 SCHEDA TECNICA A2


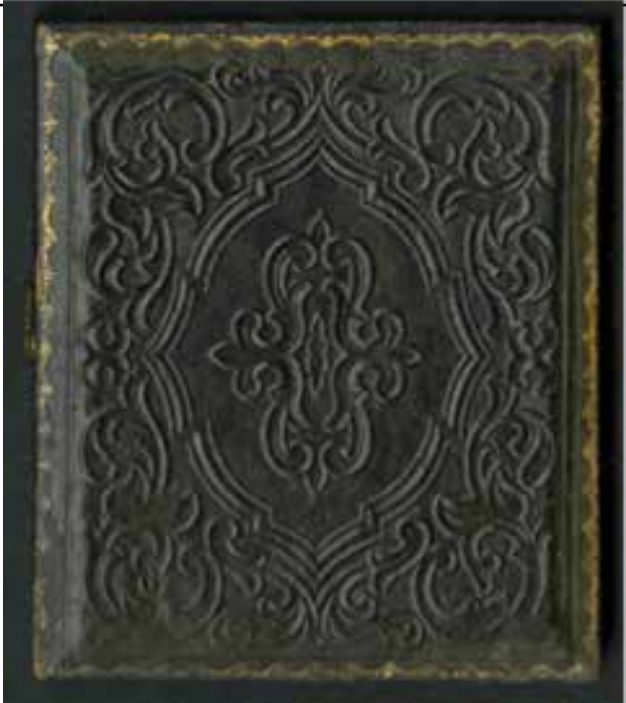

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA DAGHERROTIPO A2 TAL QUALE	
RECTO	VERSO
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
MICROSCOPIO OTTICO	
 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>

Tabella 2.6: Foto in luce visibile di dagherrotypo A2 a) recto b) verso; dettagli ripresi con microscopio ottico (c) viso del soggetto ritratto con numerosi depositi di polvere (d) zona di contatto tra lastra e *mat* con macchia di ossidazione iridescente





LASTRA A2 DOPO SMONTAGGIO	
LUCE NORMALE	LUCE RADENTE
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
VERSO IN LUCE NORMALE	FRONTE LUCE UV
 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>

Tabella 2.7: Foto in luce visibile di lastra A2 smontata (a) recto (c) verso; (b) foto in luce radente, recto; (d) foto in luce UV, recto.

SCHEDA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


DESCRIZIONE Foto 	Collezione didattica	Cà Foscari		
	N° di inventario	CA_FO_BT_A2		
	Titolo / Descrizione dell'immagine	Il dagherrotipo raffigura un uomo di mezza età ritratto a mezzo busto frontalmente.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca. 1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano	Europeo	
		Astuccio in pelle decorato, preserver e mat in ottone con finestra ovale.		
		Lastra	Astuccio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	8,2x7		
	Annotazioni			
	Punzone	Asterisco JP doublè, massa 40.		
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione	Si velatura rosa sulle guance		
Verniciatura		Si		

Tabella 2.8: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione per dagherrotipo A2.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.9: Mappatura del degrado di dagherrotipo A2, i numeri inseriti corrispondono ai degradi presenti in tabella 2.10.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	LASTRA	ASTUC- CIO	V E - TRO		LASTRA	ASTUC- CIO	VETRO
1. Abra- sione				15. Ossidazione	x	x	
2. Im- pronta di- gitale	x			16. Macchie	x		x
3. Esfo- liazione				17. Macchie di os- sidazione	x		
4. Depo- siti	x			18. Corrosione			
Polvere	x			19. Ossido di rame		x	x
5. Adesi- vo				20. Macchie da re- sidui pulitura	x		
6. Nastro adesivo	x	x		21. Solforazione			
7. Defor- mazione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottu- ra							
9. Strap- po		x					
10. Lacu- na					LASTRA	ASTUC- CIO	VETRO
11. Solle- vamento				22. Insetti			
12. Sigil- latura				23. Muffa	x		
13. Ele- m e n t i mancanti		x		24. Foxing			
14. Graffi	x	x	x				

Tabella 2.10: Tipi di alterazioni presenti su dagherrotipo A2.

Descrizione

Il dagherrotipo A2 presenta un cattivo stato di conservazione. L'immagine raffigurata sulla lastra rappresenta un uomo di mezza età ritratto a mezzo busto frontalmente. Il montaggio di tipo americano è costituito da *mat* a finestra ovale ed il *preserver* finemente lavorato, entrambi in ottone. L'astuccio in pelle, di colore marrone scuro presenta una decorazione in rilievo sul retro e un gancio laterale per la chiusura. L'astuccio si trova in cattivo stato di conservazione; il coperchio è mancante. Rimangono solo la parte del contenitore inferiore ricoperta di pelle, lavorata in rilievo sul retro. Si nota una decorazione in oro sul bordo frontale che presenta alcune lacune sulla parte sinistra superiore, vi è inoltre un gancio laterale che serviva per chiudere a libro l'astuccio del dagherrotipo. Il *mat* ed il *preserver* presentano delle zone di ossidazione in alto a destra. Il vetro risulta molto sporco e soprattutto nella parte interna vi è la presenza di polvere ben adesa alla superficie.

Si verifica lo stato di conservazione della lastra nuda. L'immagine risulta ben leggibile e poco degradata centralmente, nelle zone laterali invece presenta numerose macchie. In luce normale si evidenzia la presenza di sottili tracce orizzontali e paralleli derivanti dalla lucidatura. Nelle zone corrispondenti al contatto con il *mat* sono visibili numerosi graffi che seguono l'andamento della finestra ovale del *passee-partout* in ottone. Sul retro della lastra si nota la presenza del supporto in rame, sui lati vi sono i resti di nastro adesivo.

Vi sono delle zone di deformazione della lastra nell'angolo in basso a sinistra e in alto a destra, queste zone presentano delle vere e proprie curvature, si ipotizza siano state causate da fasi di manipolazione durante la fabbricazione, in cui era necessario ancorare la lastra ad un supporto per lavorarla. In angolo in alto a destra è ben visibile un deposito di forma concentrica e di natura sconosciuta. Vi è la presenza di alcune impronte digitali presenti nell'angolo in basso a sinistra. Le alterazioni chimiche sono presenti in gran numero sull'oggetto. Localizzate soprattutto sui bordi e nelle zone coperte dal *mat* rappresentano la principale forma di degrado. Si possono dividere in due tipi: macchie di ossidazione con colorazioni blu, verde e rosse, soprattutto laterali, e macchie concentriche di colorazione bruno-marrone presenti soprattutto nelle zone centrali della lastra. Le alterazioni biologiche sembrano essere poco diffuse, si notano solo due zone sulla parte superiore sinistra dove si nota la presenza di ife fungine.

L'immagine UV evidenzia come vi sia la presenza di due tipi di macchie fluorescenti. Le prime risultano essere disposte secondo la lunghezza dei bordi del dagherrotipo, in letteratura vengono chiamate "*edge tarnish*", infatti si trovano in corrispondenza delle zone maggiormente ossidate sulla lastra e non sono visibili in luce normale. Vi è una macchia di forma concentrica sulla parte superiore destra della lastra.

2.2.3 SCHEDA TECNICA A3

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA DAGHERROTIPO A3 TAL QUALE	
RECTO	VERSO
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
MICROSCOPIO OTTICO	
 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>

Tabella 2.11: Foto in luce visibile di dagherrotypy A3 a) recto b) verso; dettagli ripresi con microscopio ottico (c) viso del soggetto ritratto con numerosi depositi di polvere e graffi (d) zona di contatto tra lastra e *mat* graffi.

LASTRA A2 DOPO SMONTAGGIO	
LUCE NORMALE	LUCE RADENTE
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>
VERSO IN LUCE NORMALE	FRONTE IN UV
 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>

Tabella 2.12: Foto in luce visibile di lastra A3 smontata (a) recto (c) verso; (b) foto in luce radente, recto; (d) foto in luce UV, recto.

SCHEDA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI

DESCRIZIONE Foto	Collezione didattica	Cà Foscari		
	N° di inventario	CA_FO_BT_A3		
	Titolo/ Descrizione dell'immagine	Il dagherrotipo A5 raffigura un uomo di mezza età vestito con una giacca ed un gilet a quadri ed un fiocco sul colletto.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca. 1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano Mat e preserver in ottone con finestra ovale lobata, presentano decorazione a incisione floreale.	Europeo	
		Lastra	Astuccio	Mon-taggio
	Dimensioni (mm)	8,2x7		
	Annotazioni			
	Punzone	Ghirlanda con doppio ovale e busto maschile iscritto.		
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione	Si, velatura rosa sulle guance		
	Verniciatura			

Tabella 2.13: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione per dagherrotipo A3.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.14: Mappatura del degrado di dagherrotypy A3, i numeri inseriti corrispondono ai degradi presenti in tabella 2.15.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	L A - STRA	ASTUCCIO	VETRO		L A - STRA	ASTUCCIO	V E - TRO
1. Abrasione				15. Ossidazione	x		
2. Impronta digitale	x		x	16. Macchie			
3. Esfoliazione				17. Macchie di ossidazione			
4. Depositi	x		x	18. Corrosione			
Polvere	x		x	19. Ossido di rame		x	
5. Adesivo				20. Altro			
6. Nastro adesivo	x			21. Solfurazione			
7. Deformazione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura							
9. Strappo			x				
10. Lacuna					L A - STRA	ASTUCCIO	V E - TRO
11. Sollevamento				22. Insetti			
12. Sigillatura				23. Muffa	x		
13. Elementi mancanti		x		24. Foxing			
14. Graffi	x						

Tabella 2.15: Tipi di alterazioni presenti su dagherrotipo A2.

Descrizione

Il dagherrotipo A3 raffigura un uomo di mezza età vestito con un gilet a quadri, giacca ed un fiocco sul colletto. Sulle guance si nota una velatura color rosa. Il dagherrotipo è di tipo anglo-americano, il *preserver* e il *mat* sono entrambi in ottone e lavorati con decorazioni floreali sul *mat* e geometriche sul *preserver*. Il dagherrotipo presenta un cattivo stato di conservazione; l'astuccio in legno è mancante. Il vetro sembrerebbe non essere quello originale dato il taglio regolare dei bordi, quindi probabilmente di fabbricazione industriale. Sono visibili molti depositi polverulenti e una macchia di forma circolare sulla parte interna del vetro, in corrispondenza del vestito dell'uomo.

La mappatura del degrado permette di individuare graficamente la localizzazione delle alterazioni presenti sulla lastra dagherrotipica. Si nota la presenza di macchie di ossidazione di colorazione verde, azzurra e marrone lungo i bordi della lastra. In corrispondenza della sovrapposizione con il *mat* è presente una macchia marrone centrale che va ad inquadrare il soggetto, nella parte superiore della macchia si nota come questa si biforchi passando sulla fronte del soggetto ritratto. La particolare disposizione presuppone che si sia creata in seguito alla rottura del vetro originale che poi viene sostituito con uno più recente. Per quanto riguarda le alterazioni fisiche si nota la presenza di graffi localizzati in diversi punti, frequenti soprattutto nella parte dove hanno un andamento parallelo e verticale. Nell'angolo in basso a sinistra si nota una deformazione della lastra metallica ed alcune impronte digitali. Vi è la presenza di spore fungine localizzate vicino alla fronte dell'uomo nella parte sinistra. Lo stato di conservazione del montaggio è discreto, si notano alcune escrescenze color verde sul *mat*, probabilmente macchie di ossido di rame. Il vetro presenta nella parte interna molti depositi di polvere ed una macchia di forma concentrica di natura sconosciuta al suo interno.

L'immagine ottenuta con una lampada UV con lunghezza d'onda a 254 nm (UVC) dimostra come vi sia la presenza di alcune zone fluorescenti localizzate lungo i bordi della lastra. Le macchie sono visibili lungo il lato sinistro e in basso.

Sul retro si nota la tipica colorazione del rame, materiale costituente il supporto della lastra dagherrotipica, e alcune macchie di colorazione dal nero al verde. Sono presenti i resti dell'applicazione di un nastro adesivo lungo i bordi e alcune impronte digitali.

2.2.4 SCHEDA TECNICA A4

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA DAGHERROTIPO A4 TAL QUALE	
RECTO	VERSO
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>

Tabella 2.16: Foto in luce visibile di dagherrotypo A3 a) recto b) verso.

LASTRA SMP DOPO SMONTAGGIO

LUCE NORMALE



(a)

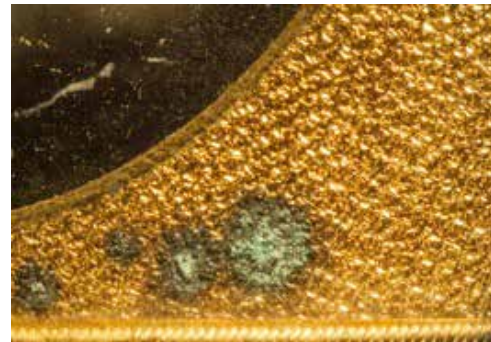


(b)

MICROSCOPIO OTTICO



(c)



(d)

Tabella 2.17: Foto in luce visibile di lastra smontata (a) recto (b) verso; dettagli ripresi con microscopio ottico (c) viso del soggetto ritratto con depositi di polvere (d) macchie di ossido di rame su *mat* in ottone.

SCHEMA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


<p>DESCRIZIONE</p> <p>Foto</p> 	Collezione didattica	Cà Foscari / Be Hold USA		
	N° di inventario	CA_FO_BT_A4		
	Titolo/ Descrizione dell'immagine	Ritratto a mezzo busto frontale di bambina ritratta con mani in grembo.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca. 1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano <i>Mat e preserver</i> in ottone e decorati. Astuccio in pelle con gancio centrale per la chiusura e bordi con resti di decorazione.	Europeo	
		Lastra	Astuccio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	7x8,2		
	Annotazioni			
	Punzone	Douville		
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione			
Verniciatura		Si		

Tabella 2.18: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione di dagherrotipo A4.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.19: Mappatura del degrado di dagherrotipo A4, i numeri inseriti corrispondono ai degradi presenti in tabella 2.15.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO		L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
1. Abrasione		x		15. Ossida- zione	x		
2. Impronta digitale				16. Mac- chie			
3. Esfoliazio- ne				17. Mac- chie di os- sidazione		x	
4. Depositi	x	x	X	18. Corro- sione			
Polvere	X	x	x	19. Ossido di rame		x	
5. Adesivo				20. Altro			
6. Nastro adesivo	X			21. Solfora- zione			
7. Deforma- zione				ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura							
9. Strappo		X					
10. Lacuna		X			L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
11. Solleva- mento				22. Insetti			
12. Sigillatu- ra				23. Muffa			
13. Elementi mancanti		X		24. Foxing			
14. Graffi		x					

Tabella 2.20: : Tipi di alterazioni presenti su dagherrotipo A4.

Descrizione

Il dagherrotipo A4 raffigura un ritratto a mezzo busto di bambina seduta con le mani in grembo. L'astuccio conserva solo la parte del contenitore nel quale è inserito un montaggio costituito da *mat* con finestra ovale e *preserver* in ottone. Si nota un rivestimento in pelle esterno con decorazione floreale a sbalzo ed un gancio laterale per la chiusura. Lo stato di conservazione del contenitore è cattivo, si notano molte lacune da strappo sulla parte in pelle, dove è visibile il legno sottostante. Il *mat* presenta invece molte macchie di ossidazione e delle escrescenze verdi probabilmente riconducibili alla presenza di prodotti di ossidazione del rame.

La lastra nuda evidenzia una prevalenza di degrado di tipo chimico, vi sono due tipi di macchie, una centrale di forma ovale e colorazione dal marrone all'azzurro corrispondente alla zona di contatto con il *mat* ed un'altra che corre lungo i bordi della lastra.

Nei due angoli a sinistra vi sono numerosi graffi. La lastra inoltre sembra essere ricoperta da depositi superficiali probabilmente per la maggior parte di natura polverosa. Sul retro della lastra si nota lo strato metallico di supporto in rame ed alcuni residui probabilmente di gommalacca color rosso.

2.2.5 SCHEDA TECNICA A5

**DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA
DAGHERROTIPO A5
TAL QUALE**

RECTO



(a)

VERSO



(b)

MICROSCOPIO OTTICO



(c)



(d)

Tabella 2.21: Foto in luce visibile di dagherrotipo A5 a) recto b) verso; dettagli ripresi con microscopio ottico (c) viso del soggetto ritratto con numerosi depositi di polvere (d) zona di contatto tra lastra e *mat* con macchie di ossidazione.

LASTRA A5 DOPO LA FASE DI SMONTAGGIO

LUCE NORMALE



(a)

LUCE RADENTE



(b)

VERSO IN LUCE NORMALE



(c)

FRONTE IN LUCE UV



(d)

Tabella 2.22: Foto in luce visibile di lastra A5 smontata (a) recto (c) verso; (b) foto in luce radente, recto; (d) foto in luce UV, recto.

SCHEDA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


DESCRIZIONE Foto 	Collezione didattica	Cà Foscari		
	N° di inventario	CA_FO_BT_A5		
	Titolo/ Descrizione dell'immagine	Ritratto di un bambino seduto vestito con un abito scuro e colletto quadrato.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca.1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano Astuccio in pelle decorata a sbalzo con <i>preserver</i> e <i>mat</i> con finestra ovale in ottone decorati. Coperchio con cuscinetto in velluto bordeaux decorato con motivi floreali.	Europeo	
		Lastra	Astuccio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	6,7X4,8		
	Annotazioni			Annotazione: "Re sealed 17 March 99 L.M. Hodde"
	Punzone			
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione			
	Verniciatura		Si	

Tabella 2.23: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione per dagherrotipo A5.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.24: Mappatura del degrado di dagherrotipo A5, i numeri inseriti corrispondono ai degradi presenti in tabella 2.25.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO		L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
1. Abrasione		x		15. Ossida- zione	x		
2. Impronta digitale	x			16. Mac- chie			
3. Esfoliazio- ne				17. Mac- chie di ossi- dazione	x	x	
4. Depositi	x		x	18. Corro- sione			
Polvere	x		x	19. Ossido di rame		x	
5. Adesivo				20. Altro			
6. Nastro adesivo	x			21. Solfora- zione	x		
7. Deforma- zione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura	x						
9. Strappo							
10. Lacuna	x	x			L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
11. Solleva- mento		x		22. Insetti			
12. Sigillatu- ra				23. Muffa			
13. Elementi mancanti				24. Foxing			
14. Graffi	x		x				

Tabella 2.25: Tipi di alterazioni presenti su dagherrotipo A5

Descrizione

Il dagherrotipo A5 presenta un ritratto di un bambino seduto vestito con un elegante abito scuro con colletto quadrato e sottoveste bianca. L'oggetto si trova in cattivo stato di conservazione. L'astuccio non presenta elementi mancanti; sono presenti sia il coperchio che il contenitore, su questo si notano delle lacune che rendono visibile lo strato inferiore in legno. Presenta un rivestimento in pelle marrone scura lavorata a sbalzo con motivi floreali ed è munito di un gancio centrale per la sua chiusura. L'insieme della lastra e del *mat* metallico sono ricoperti da un *preserver* lavorato anch'esso in ottone. Il *mat* presenta una finestra ovale ed una decorazione a incisione. Il cuscinetto inserito nella parte interna del coperchio è in velluto rosso con decorazioni floreali. Il vetro risulta ben conservato ma molto sporco nella parte inferiore, nella parte superiore si notano alcuni graffi. La lastra A5 presenta due tipi di alterazioni, fisiche e chimiche. Non si individua la presenza di alterazioni di tipo biologico. Per quanto riguarda le alterazioni di natura fisica si nota la presenza di una deformazione dell'angolo in basso a sinistra della lastra, a questa corrisponde una zona di distacco e decoesione dell'immagine. Sono presenti alcune lacune localizzate nell'angolo in basso a destra e in alto a sinistra, in queste zone vi è una perdita di materia che ha reso visibile lo strato argenteo sottostante. Nelle zone corrispondenti ai bordi di contatto con la finestra ovale del *mat* si notano dei graffi che seguono la forma ovale del *passe-partout* metallico. Sono presenti inoltre numerosi depositi polverulenti disposti omogeneamente sull'immagine. Per quanto riguarda le alterazioni chimiche invece si nota la presenza di macchie di ossidazione localizzate lungo i lati del dagherrotipo, queste assumono colorazioni dell'azzurro, verde, giallo e marrone, più aumenta lo spessore delle macchie più diventano scure. In corrispondenza del viso del bambino vi sono delle macchie di colorazione giallo-marrone che presentano un andamento frastagliato, probabilmente riconducibili a interventi di pulitura chimica. Sul retro della lastra si nota la presenza dello strato di rame, il quale risulta particolarmente ossidato, si notano delle impronte digitali e vi sono i resti di un nastro adesivo applicato lungo i bordi. Vi sono alcune macchie di ossidazione di color marrone sul *preserver* e sul *mat* si nota dell'ossido di rame localizzato in alcuni punti. Dalle immagini UV si nota visibile fluorescenza. La maggior parte delle macchie fluorescenti hanno forma allungata e sono localizzate lungo i bordi della lastra. Alcune macchie di forma concentrica sono visibili in basso a destra.

2.2.6 SCHEDA TECNICA A6

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA DAGHERROTIPO A6 TAL QUALE	
RECTO	 <p>(a)</p>
VERSO	 <p>(b)</p>

Tabella 2.26: Foto in luce visibile di lastra A6 a) recto b) verso.

LASTRA A6 DOPO SMONTAGGIO

LUCE NORMALE



(a)



(b)

MICROSCOPIO OTTICO



(a)



(b)

Tabella 2.27: Immagini in luce visibile di lastra A6 dopo lo smontaggio a) recto b) verso; immagini registrate con microscopio ottico a) viso del soggetto ritratto con depositi di polvere b) mani del soggetto ritratto con depositi di polvere.

SCHEMA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


DESCRIZIONE Foto 	Collezione didattica	Cà Foscari		
	N° di inventario	CA_FO_BT_A6		
	Titolo / Descrizione dell'immagine	Ritratto di bambina con vestito a fiori e con in mano due fiorellini.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca. 1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano <i>Mat</i> in ottone con finestra bilobata. <i>Preserver</i> assente. Astuccio in pelle con gancio centrale per la chiusura.	Europeo	
		Lastra	Astuccio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	7x8,2		
	Annotazioni			
	Punzone			
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione	Si velatura rosa sulle guance		
	Verniciatura		si	

Tabella 2.28: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione per dagherrotipo A6.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.29: Mappatura del degrado di dagherrotipo A6, i numeri inseriti corrispondono ai degradi presenti in tabella 2.30.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO		LASTRA	MONTAG- GIO	VETRO
1. Abrasione		x		15. Ossidazione	x		
2. Impronta digitale				16. Macchie			
3. Esfoliazione				17. Macchie di ossidazione			
4. Depositi	x	x	x	18. Corrosione			
Polvere	x	x	x	19. Ossido di rame			
5. Adesivo				20. Altro			
6. Nastro adesivo	x			21. Solfurazione			
7. Deformazione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura							
9. Strappo							
10. Lacuna		x			LASTRA	MONTAG- GIO	VETRO
11. Sollevamento				22. Insetti			
12. Sigillatura				23. Muffa			
13. Elementi mancanti				24. Foxing			
14. Graffi	x	x	x				

Tabella 2.30: Tipi di alterazioni presenti su dagherrotipo A6.

Descrizione

Il dagherrotipo A6 raffigura un ritratto di una bambina con vestito a fiori e dei fiorellini tra le mani. Il dagherrotipo è in cattivo stato di conservazione. Il contenitore in pelle presenta un gancio laterale per la chiusura. Il coperchio ed il contenitore dell'astuccio sembrerebbero avere provenienza diversa vista la colorazione (marrone la prima e bordeaux la seconda) e la decorazione. Vi è un *mat* con finestra bilobata in ottone. All'interno del coperchio vi è un cuscinetto in seta rosso. Il vetro presenta numerosi depositi polverulenti.

Lo stato di conservazione della lastra è discreto, si notano delle macchie di ossidazione abbastanza sottili che corrono lungo i bordi del manufatto. Questi risultano deformati e curvati. Si notano dei graffi in corrispondenza del contatto con il *mat*. Vi sono molti depositi sulla lastra probabilmente di natura polverulenta. Sul retro della lastra si notano i resti dell'applicazione di nastro adesivo e alcune macchie di ossidazione sovrapposte allo strato di rame.

2.2.7 SCHEDA TECNICA A7

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA DAGHERROTIPO A7 TAL QUALE	
RECTO	
VERSO	

Tabella 2.31: Foto in luce visibile di lastra A6 a) recto b) verso.

LASTRA A7 DOPO SMONTAGGIO

LUCE NORMALE



(a)



(b)

MICROSCOPIO OTTICO



(a)



(b)

Tabella 2.32: Immagini in luce visibile di lastra A7 dopo lo smontaggio a) recto b) verso; immagini registrate con microscopio ottico a) viso del soggetto ritratto con linee di lucidatura verticali b) spilla.

SCHEMA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


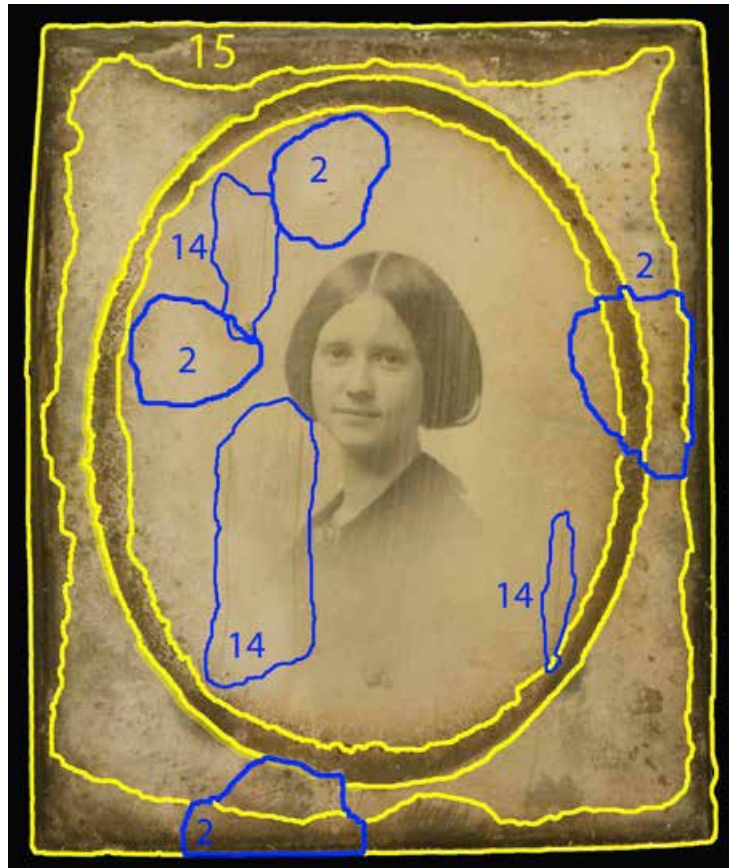
<p>DESCRIZIONE</p> <p>Foto</p> 	Collezione didattica	Cà Foscari			
	N° di inventario	CA_FO_BT_A7			
	Titolo / Descrizione dell'immagine	Ritratto sfumato di giovane donna di tre quarti con spilla al collo.			
	Autore	Sconosciuto			
	Numero di lastre	1			
	Datazione	Ca. 1850-1860			
	Tipologia di montaggio	Americano <i>Mat</i> e <i>preserver</i> decorati in ottone. Astuccio in pelle lavorato a sbalzo con gancio centrale per la chiusura. Cuscinetto in raso rosso all'interno coperchio.		Europeo	
			Lastra	Astuccio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	7x8,2			
	Annotazioni				
	Punzone				
	Viraggio all'oro	Si			
	Colorazione				
Verniciatura			Si		

Tabella 2.33: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione per dagherrotipo A7.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.34: : Mappatura del degrado di dagherrotipo A7, i numeri inseriti corrispondono ai degradi presenti in

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO		L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
1. Abrasione		x		15. Ossidazione	x		
2. Impronta digitale	x			16. Macchie			
3. Esfoliazione				17. Macchie di ossidazione	x	x	
4. Depositi	x	x	x	18. Corrosione			
Polvere	x	x	x	19. Ossido di rame		x	
5. Adesivo				20. Altro			
6. Nastro adesivo				21. Solfurazione			
7. Deformazione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura							
9. Strappo		x					
10. Lacuna		x			L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
11. Sollevamento				22. Insetti			
12. Sigillatura				23. Muffa			
13. Elementi mancanti				24. Foxing			
14. Graffi	x	x	x				

Tabella 2.35.: Tipo di alterazioni presenti su dagherrotipo A7.

Descrizione

Il dagherrotipo A7 raffigura il volto di una giovane donna con un fermaglio al collo. L'oggetto si trova in cattivo stato di conservazione. Il montaggio è costituito da un *mat* con finestra ovale ed un *preserver* lavorato in ottone, il contenitore in legno è rivestito in pelle e presenta delle decorazioni a sbalzo sulla parte esterna, all'interno del coperchio vi è un cuscinetto in raso rosso, ed un gancio centrale per la chiusura. Lo stato di conservazione del vetro è buono, presenta solo alcuni graffi e depositi polverosi sulla parte interna. Osservando la lastra si notano numerose zone di degrado. Le più evidenti sono le macchie di ossidazione color marrone scuro presenti lungo i lati della lastra e lungo il confine di contatto con il *mat*. Si notano anche numerosi graffi presenti nella zona centrale della lastra, da non confondere con le linee di lucidatura del dagherrotipo che in questo caso presentano un andamento verticale. Vi sono inoltre numerose impronte digitali. Sul retro del dagherrotipo si nota uno strato argenteo anche se in alcuni punti si intravede lo strato di rame sottostante. La lastra a differenza delle altre presenta inoltre argentatura anche sul retro.

2.2.8 SCHEDA TECNICA A8

DOCUMENTAZIONE FOTOGRAFICA DAGHERROTIPO A8 TAL QUALE	
RECTO	 <p>(a)</p>
VERSO	 <p>(b)</p>

Tabella 2.36: Foto in luce visibile di lastra A6 a) recto b) verso.

LASTRA A8 DOPO SMONTAGGIO

LUCE NORMALE



(a)

LUCE RADENTE



(b)

VERSO



(c)

UV



(d)

MICROSCOPIO OTTICO



(e)



(f)



(g)

Tabella 2.37: Immagini in luce visibile di lastra A8 dopo lo smontaggio a) recto c) verso; d) immagine in luce radente, recto; d) immagine in luce Uv, verso; immagini registrate con microscopio ottico e) viso del soggetto ritratto a destra f) viso del soggetto ritratto a sinistra g) dettaglio mani del soggetto a destra con deposito pulverulento.

SCHEDA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


DESCRIZIONE Foto 	Collezione didattica	Cà Foscari		
	N° di inventario	CA_FO_BT_A8		
	Titolo / Descrizione dell'immagine	Ritratto frontale di due donne con mani in grembo.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca. 1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano <i>Mat</i> in ottone con finestra bilobata. Il <i>preserver</i> non è presente. Astuccio in pelle lavorata.	Europeo	
		Lastra	Astuccio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	8,2x7		
	Annotazioni			
	Punzone	Asterisco JP doublé, massa 40.		
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione	Si, guance con velatura rosa e oro su collana e fermaglio della donna a destra		
	Verniciatura		Si	

Tabella 2.38: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione di lastra A8.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.39: Mappatura del degrado di dagherrotypo A8, i numeri riportati corrispondono alla tabella 2.40.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	LASTRA	MONTAGGIO	VETRO		LASTRA	MONTAGGIO	VETRO
1. Abrasione		x		15. Ossidazione	x		
2. Impronta digitale	x			16. Macchie			
3. Esfoliazione				17. Macchie di ossidazione			
4. Depositi	x	x	x	18. Corrosione			
Polvere	x	x	x	19. Ossido di rame			
5. Adesivo				20. Altro			
6. Nastro adesivo	x			21. Solforazione			
7. Deformazione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura		x					
9. Strappo							
10. Lacuna					LASTRA	MONTAGGIO	VETRO
11. Sollevamento				22. Insetti			
12. Sigillatura				23. Muffa	x		
13. Elementi mancanti				24. Foxing			
14. Graffi	x	x	x				

Tabella 2.40: Tipi di alterazioni riscontrate su dagherrotipo A8.

Descrizione

La lastra A8 raffigura due donne forse madre e figlia sedute e con le mani posate in grembo. Si nota una velatura rosa sulle guance. Il *mat* è liscio, senza decorazioni, ed ha una finestra bilobata. Nel coperchio è presente un cuscinetto di raso rosso. L'astuccio di color marrone, probabilmente è in pelle, il coperchio risulta neutro senza decorazioni, invece il contenitore presenta una decorazione di tipo floreale, vi è inoltre un gancio centrale per la chiusura. Il vetro sembrerebbe essere originale visti i bordi irregolari.

La ripresa in luce normale evidenzia una macchia di ossidazione disposta sui bordi della lastra, corrispondente alla zona di contatto con il *mat*. La macchia presenta una colorazione dal verde, giallo al rosso. L'immagine risulta leggibile solo centralmente, la zona laterale risulta coperta dall'ossidazione. Nell'angolo in basso a destra si nota una zona di deformazione della lastra e vi è la presenza di impronte, polvere e organismi biologici disposti in modo uniforme sulla lastra. Sul retro della lastra si nota la tipica colorazione del rame, la lastra di supporto. Inoltre si vedono i resti di nastro adesivo lungo i lati, alcune macchie verdi di ossidazione del rame e una macchia nera di natura sconosciuta nella parte destra della lastra. Vi è la presenza di una velatura rosa sulle guance delle due donne e un pigmento color oro applicato sul pendente della collana indossata dalla donna ritratta a sinistra e sul fermaglio applicato sul colletto della donna di destra.

L'immagine UV mette in evidenza come vi siano delle zone fluorescenti, localizzate al confine con i bordi della lastra.

2.2.9 SCHEDA TECNICA SMP



Tabella 2.41: Immagini in luce visibile di lastra SMP dopo lo smontaggio a) recto c) verso.

LASTRA SMP DOPO SMONTAGGIO

LUCE NORMALE



(a)

LUCE RADENTE



(b)

VERSO IN LUCE VISIBILE



(c)

FRONTE IN LUCE UV



(d)

Tabella 2.42: Immagini in luce visibile della lastra dopo lo smontaggio a) recto c) verso; b) immagine in luce radente, recto; d) immagine in luce Uv, verso.

SCHEDA DI RILEVAMENTO DELLO STATO DI CONSERVAZIONE PER DAGHERROTIPI


DESCRIZIONE Foto 	Collezione	SMP		
	N° di inventario	SMP_BT		
	Titolo / Descrizione dell'immagine	Ritratto a mezzo busto frontale di uomo e donna, forse marito e moglie.		
	Autore	Sconosciuto		
	Numero di lastre	1		
	Datazione	Ca 1850-1860		
	Tipologia di montaggio	Anglo-americano Montaggio di tipo americano, <i>mat</i> e <i>preserver</i> in ottone, quest'ultimo risulta decorato. Il contenitore in pelle ha gancio centrale per la chiusura e si chiude frontalmente. Nel coperchio vi è un cuscinetto in velluto rosso decorato con motivi floreali. Il bordo del contenitore è stampato con motivi decorativi color oro.	Europeo	
		Lastra	Montaggio	Montaggio
	Dimensioni (mm)	6,7x4,8		
	Annotazioni			
	Punzone	Marchio "Magic".		
	Viraggio all'oro	Si		
	Colorazione	Sulle guance velatura rosa		
Verniciatura		Si		

Tabella 2.43: Scheda di rilevamento dello stato di conservazione per dagherrotipo SMP.

STATO DI CONSERVAZIONE

Mappatura del degrado



Secondo analisi visiva.

ALTERAZIONI FISICHE: blu

ALTERAZIONI CHIMICHE: giallo

ALTERAZIONI BIOLOGICHE: verde

Tabella 2.44: Mappatura del degrado di lastra SMP, i numeri riportati corrispondono alla tabella 2.45.

ALTERAZIONI FISICHE				ALTERAZIONI CHIMICHE			
	L A - STRA	M O N - TAGGIO	VETRO		L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
1. Abrasione				15. Ossidazione	x		
2. Impronta digitale	x			16. Macchie			
3. Esfoliazione	x		x	17. Macchie di ossidazione	x		
4. Depositi	x		x	18. Corrosione			
Polvere	x		X	19. Ossido di rame			
5. Adesivo				20. Altro	x		
6. Nastro adesivo	X			21. Solforazione			
7. Deformazione	x			ALTERAZIONI BIOLOGICHE			
8. Rottura							
9. Strappo							
10. Lacuna					L A - STRA	MONTAG- GIO	VETRO
11. Sollevamento				22. Insetti			
12. Sigillatura				23. Muffa			
13. Elementi mancanti				24. Foxing			
14. Graffi			x				

Tabella 2.45: Tipi di degrado presenti su lastra SMP.

Descrizione

Il dagherrotipo appartenente alla collezione SMP rappresenta un uomo ed una donna, forse marito e moglie, ritratti frontalmente a mezzo busto. Il contenitore in pelle presenta apertura frontale e un gancio centrale per la chiusura. Il *mat* e il *preserver* decorato sono entrambi in ottone. All'interno del coperchio vi è un cuscinetto in velluto rosso decorato con motivi floreali. I bordi interni del contenitore presentano una decorazione dorata.

Nell'immagine in luce normale si nota la presenza di una macchia di ossidazione lungo tutto il bordo del dagherrotipo, si notano inoltre nell'angolo in basso a sinistra delle impronte digitali. L'immagine in luce radente invece permette di visualizzare chiaramente le zone di degrado e la colorazione delle macchie. La macchia di ossidazione lunghi i bordi tende ai toni dell'azzurro del verde e del marrone, inoltre sono visibili altre macchie posizionate su entrambi i visi. Queste ultime sembrano avere due tonalità differenti, nella zona delle guance hanno una colorazione marrone scuro invece quelle più vicine ai margini presentano una colorazione più chiara.

Sul retro della lastra è visibile lo strato metallico di supporto in rame, si notano alcune macchie di color bruno e si intravedono i resti di nastro adesivo applicati lateralmente. Sulla lastra vi è inoltre degrado di tipo fisico, l'angolo in basso a destra risulta completamente deformato, in basso a sinistra invece vi sono delle impronte digitali e una deformazione della lastra centrale. Non è stato riscontrato degrado di tipo biologico.

L'immagine in luce UV ha permesso di osservare fluorescenza su molte zone, centralmente in corrispondenza delle macchie che si diramano dalle guance e lungo i bordi ossidati.

Caratterizzazione e diagnostica: discussione

I dagherrotipi studiati presentano una vasta gamma di fenomeni di degrado. Il degrado maggiormente riscontrato risulta essere uno strato di ossidazione di colore marrone scuro. La letteratura indica come il maggior prodotto di corrosione presente sia il solfuro d'argento, infatti l'argento tende a reagire molto facilmente con l'acido solfidrico presente nell'aria. I film di ossidazione presentano una progressiva colorazione in accordo con lo spessore del film, più lo strato è spesso e più la colorazione tenderà a toni scuri. Questo tipo di fenomeno ossidativo è stato riscontrato su tutte le lastre, anche se in alcuni casi si sviluppa solo nel margine esterno dei bordi come nel caso delle lastre A1, A6 e A8. Più frequentemente invece si riscontra uno strato di ossidazione disposto lungo le zone di contatto con il *mat*. Ad esempio nel dagherrotipo A7, lastra raffigurante un volto di donna, è ben visibile uno strato di ossidazione di forma ovale che riquadra il soggetto raffigurato. In questo caso, vista l'ampiezza ridotta della macchia rispetto al *mat* si ipotizza che il contenitore nel tempo sia stato sostituito, quindi che il *mat* presente non fosse quello originale.

Lo stesso fenomeno si nota anche sulle altre lastre: A2, A5, A7 e A3. Su quest'ultima lastra lo strato di ossidazione centrale presenta la stessa forma del *mat* e si nota nella parte alta una biforcazione che si sovrappone con il viso del soggetto ritratto. Si ipotizza che il fenomeno sia stato causato dalla rottura del vetro originale che è stato poi sostituito in tempi più recenti.

Si riscontrano altri tipi di macchie, si ipotizza che esse abbiano natura differente data la forma e colorazione. Sul dagherrotipo A1, raffigurante una ragazza con vestito a quadri, si nota un'ampia macchia centrale di colorazione marrone con i bordi frastagliati. La macchia ricopre il soggetto ritratto e potrebbe essere attribuita ad alcuni tentativi di pulitura della lastra vista la forma e la presenza di numerosi graffi nella zona considerata. Un altro fenomeno simile si riscontra sulla lastra A2 raffigurante un uomo di mezza età. In questo caso le macchie, di colore tendente al marrone, hanno una forma concentrica e sono localizzate solo nel perimetro interno della finestra del *mat*.

Inoltre, la maggior parte dei dagherrotipi mostra alterazioni di tipo fisico. La fase di lucidatura che consisteva nella pulitura a specchio della superficie della lastra prima della fase di sensibilizzazione richiedeva infatti di ancorarla attraverso degli appositi morsetti ad un supporto, ciò poteva provocare la piegatura degli angoli della lastra. Questo tipo di alterazione si riscontra sulle lastre A3, A5 e A8 (angolo in basso a sinistra) e A6 (curvatura presente lungo l'intera lastra). Questo tipo di deformazione può produrre la crettatura dello strato argenteo sensibilizzato come si può notare ad esempio sulla lastra A5, dove le tensioni generate dalla deformazione dell'angolo in basso a sinistra hanno portato alla rottura dello strato impressionato. In quest'ultimo caso si notano delle lacune in corrispondenza dei due angoli di destra con perdita di immagine che ha reso visibile l'argento sottostante. Inoltre questo dagherrotipo presenta una macchia di colore giallo sul viso del bambino. Si ipotizza essa possa derivare dall'utilizzo di prodotti per la pulitura che reagendo con lo strato metallico abbiano causato questo tipo di degrado. Il dagherrotipo inoltre sembra essere stato restaurato, la lastra infatti è stata sigillata in un montaggio in cartone con un nastro adesivo e all'interno del *preserver* e del *mat* vi è un'iscrizione a matita che informa sulla data in cui è stata eseguito il montaggio moderno: "*Re sealed 17 March 99 L.M. Hodde*".

Un altro tipo di alterazione ricorrente su tutte le lastre è la presenza di numerosi graffi, che possono

avere o un andamento parallelo o casuale e sono da ricondursi a tentativi di pulitura delle stesse o alla manipolazione nelle fasi di apertura del contenitore o di restauro. I graffi più evidenti, localizzati soprattutto nel perimetro centrale all'interno della finestra del *mat* sono visibili sulla lastra A3 dove hanno causato il distacco dell'amalgama. Una conseguenza della manipolazione della lastra è anche la presenza di impronte digitali, ben visibili su tutti i dagherrotipi soprattutto nelle zone di confine delle lastre. Nelle zone di contatto con il *mat* si notano anche graffi localizzati lungo il suo perimetro. Questo fenomeno è ben visibile su tutte le lastre.

I vetri sono utili per proteggere le lastre dal contatto con l'ambiente esterno ma possono essere essi stessi fonte di degrado. Le lastre esaminate presentano infatti molti depositi in parte di natura polverosa e in parte si ipotizza possano essere causati dal degrado dello stesso vetro. Quando si esaminano dagherrotipi conservati in condizioni di alta umidità si possono notare piccole gocce di liquido sotto il vetro protettivo, fenomeno chiamato '*weeping glass*' (descritto in par. 1.5.2).

Le immagini con luce UV hanno permesso di riscontrare la presenza di zone fluorescenti sulle lastre. Tutti i dagherrotipi presentano fluorescenza se illuminati con lampade UV a bassa lunghezza d'onda (254nm). Le macchie riscontrate sono localizzate lungo i bordi delle lastre, nelle zone sottostanti al *mat*. La lastra SMP presenta anche delle macchie nella parte sensibilizzata dell'immagine in corrispondenza delle zone di degrado presenti sui volti dei soggetti ritratti.

I contenitori sembrerebbero essere tutti di tipo anglo-americano, vista la presenza di componenti metalliche come il *mat* e il *preserver* ed il contenitore in legno ricoperto in pelle. Si differenziano da quelli di tipo europeo che invece sono costituiti da cartone, vetro e carta. I dagherrotipi A1, A2 e A4 si sono conservati solo in parte, presentano infatti solo il contenitore per la lastra. Il *mat* del dagherrotipo A4 presenta forte degrado, sono visibili delle escrescenze color verde riconducibili alla presenza di ossidi di rame. Il dagherrotipo A3 invece presenta solo *mat*, *preserver* e vetro, quest'ultimo inoltre risulta rotto in corrispondenza degli angoli.

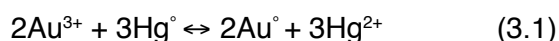
Sulla base di questa prima caratterizzazione diagnostica si sono selezionate 4 lastre per sottoporle alla sperimentazione della pulitura con il plasma atmosferico e al monitoraggio del trattamento.

Il dagherrotipo A2 è stato scelto come test al fine di trovare i giusti parametri di utilizzo della metodica. Data la vasta gamma di fenomeni di degrado riscontrati il dagherrotipo A2 può considerarsi rappresentativo dell'intero set di campioni. Inoltre presentando sia macchie di ossidazione molto spesse che macchie causate da precedenti operazioni di pulitura permette di verificare la buona riuscita del trattamento su entrambe le tipologie di degrado. Oltre a questa si sono selezionate le lastre A3, A5 e A8. La lastra A3 è stata scelta per la presenza di una macchia di ossidazione sovrapposta al viso del soggetto ritratto, permette quindi di capire se il plasma vada o no ad interferire con le zone di alte luci e con i pigmenti. Il dagherrotipo A5, per le sue piccole dimensioni permette di effettuare un'accurata e completa analisi al SEM, mentre per gli altri dagherrotipi l'area di indagine risulta necessariamente limitata solo alla zona centrale. Per ultimo il dagherrotipo A8 è caratterizzato da una grande quantità di organismi biologici, muffe, disposte uniformemente sulla lastra, questo ci permette di verificare una possibile azione fungicida del plasma. In origine si era pensato di trattare anche la lastra SMP su cui sono state eseguite tutte le analisi preliminari alla sperimentazione ma questa non verrà trattata per l'impossibilità di effettuare analisi specifiche a causa della difficoltà nella caratterizzazione dei prodotti di degrado.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Trattamento con plasma atmosferico

I dagherrotipi scelti sono stati studiati seguendo una metodologia che permetta il monitoraggio delle variazioni accorse sulla lastra dopo il trattamento sia per quanto riguarda la morfologia che la composizione degli elementi. Le lastre sono state fotografate prima e dopo i trattamenti in luce normale, radente e UV al fine di verificare l'attenuazione delle alterazioni riscontrate soprattutto per quanto concerne le macchie di ossidazione. Le immagini permettono inoltre di verificare che non vi siano sostanziali viraggi di colore dei pigmenti eventualmente applicati sulle lastre. Le immagini UV permettono di verificare un eventuale attenuazione delle macchie fluorescenti in seguito ai trattamenti. Sulla superficie dei dagherrotipi è depositata, inizialmente, un'amalgama formata da particelle di AgHg che, in seguito a trattamento di "gilding", doratura, può modificare la sua composizione scambiando mercurio con oro.



Le particelle depositate presentano dimensioni e densità diverse a seconda che la zona impressionata presenti una tonalità chiara o scura. Le cosiddette zone di alte luci presentano una densità molto alta di particelle di diametro molto piccolo rispetto alle zone dei mezzi toni e delle basse luci che, al contrario, presentano degli agglomerati di particelle con densità minore ma diametro più grande. A seconda dell'angolo con cui si osserva un dagherrotipo, la sua immagine appare in negativo o in positivo e questa proprietà è legata alla densità apparente delle particelle e all'angolo di osservazione dello spettatore. Le alte luci presentano circa la stessa luminosità anche se si variano le condizioni di visione; quando invece l'angolo di incidenza dell'illuminante eguaglia l'angolo di visione dell'osservatore i toni dell'immagine si invertono e l'immagine risulta in negativo. Proprio per questo motivo le immagini pre e post trattamento sono state registrate sia in negativo che in positivo così da poter monitorare le variazioni visibili del dagherrotipo nel suo intero. Attraverso il microscopio metallografico si è analizzata la superficie prima e dopo i trattamenti; anche in questo caso le immagini sono state riprese in modalità positiva e negativa utilizzando illuminanti diversi. Al fine di monitorare le variazioni morfologiche eventualmente subite dal manufatto, per ogni lastra si è scelto di fotografare almeno una zona rappresentativa delle alte luci ed una delle basse luci. Il monitoraggio della morfologia della superficie è stato effettuato con analisi SEM che, accoppiato con microsonda EDX, ha permesso di effettuare un'analisi elementare. Anche in questo caso le principali zone analizzate sono quelle di alte luci e basse luci prima e dopo i trattamenti per verificare eventuali variazioni nella composizione elementare in seguito agli interventi di pulitura. Per monitorare invece le variazioni di rugosità della superficie si è utilizzato un profilometro ottico ed anche in questo caso sono stati esaminati almeno due punti relativi alle zone di alte e basse luci. Le variazioni di quantità e disposizione di particelle in seguito ai trattamenti sono state analizzate attraverso l'utilizzo di un software di analisi statistica dei dati ottenuti dalle fotografie effettuate con microscopio metallografico.

Infine, tutte queste analisi ci hanno permesso di verificare se i trattamenti con plasma atmosferico a bassa temperatura potessero modificare la composizione e la morfologia del manufatto.

Il trattamento con il plasma atmosferico è stato effettuato dopo un'attenta analisi della superficie. Lo strumento è stato utilizzato in atmosfera riducente al fine di permettere la riduzione dell'argento da solfuro o ossido ad argento metallico. I parametri ottimali di trattamento sono stati determinati utilizzando il dagherrotipo A2, quale lastra test. Su questo si sono scelti più punti per il trattamento e sono stati utilizzati parametri diversi fino a raggiungere le condizioni ottimali di intervento.

3.1 TRATTAMENTO CON PLASMA ATMOSFERICO SU A2: INDIVIDUAZIONE DEI PARAMETRI DI INTERVENTO

Foto macro: luce visibile, radente e UV

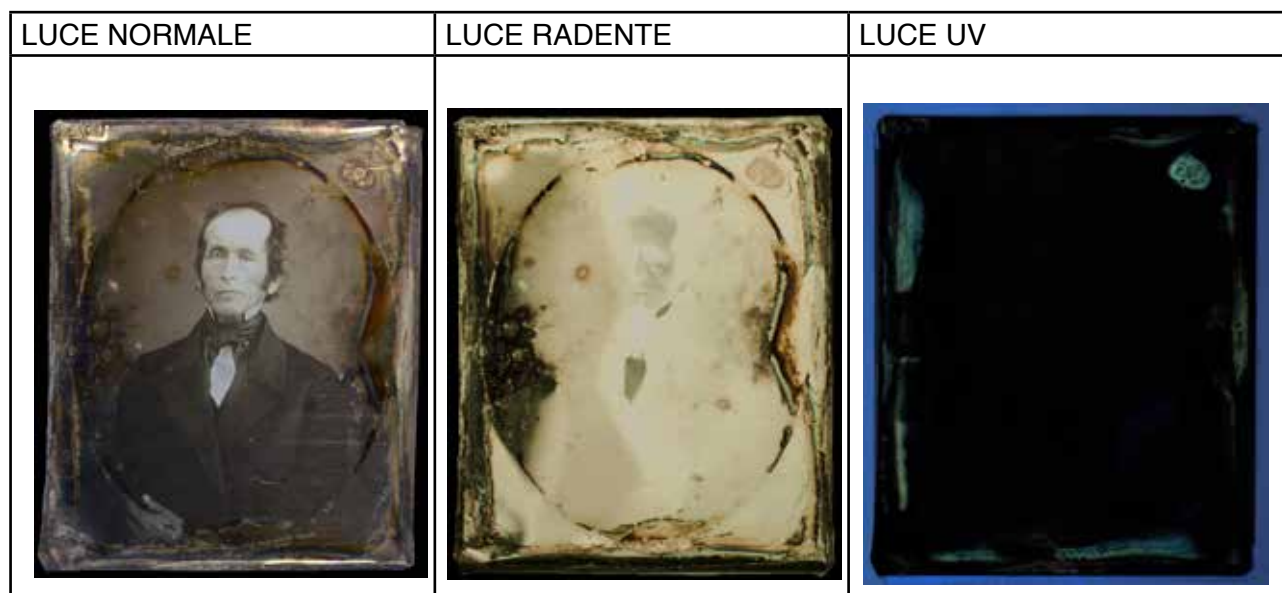


Tabella 3.1: Immagini in luce normale, radente e UVC del dagherrotypo A2.

La lastra, come già spiegato nel cap. 2, evidenzia la presenza di zone di ossidazione soprattutto lungo i bordi. Queste presentano una colorazione diversa a seconda dello spessore: le macchie più sottili hanno una colorazione blu, gialla e marrone mentre le zone più spesse sono tendenti ai toni del marrone scuro. All'interno della finestra del *mat* si notano delle macchie di forma concentrica sui toni del marrone, sembrerebbero avere una diversa natura rispetto alle zone di ossidazione. L'immagine UV evidenzia due tipi di macchie fluorescenti, le prime sono disposte parallelamente alla lunghezza, confinanti con i bordi della lastra. Un'altra macchia di forma circolare è presente nell'angolo in alto a destra e, a differenza delle macchie risulta visibile anche ad occhio nudo (tab. 3.1).

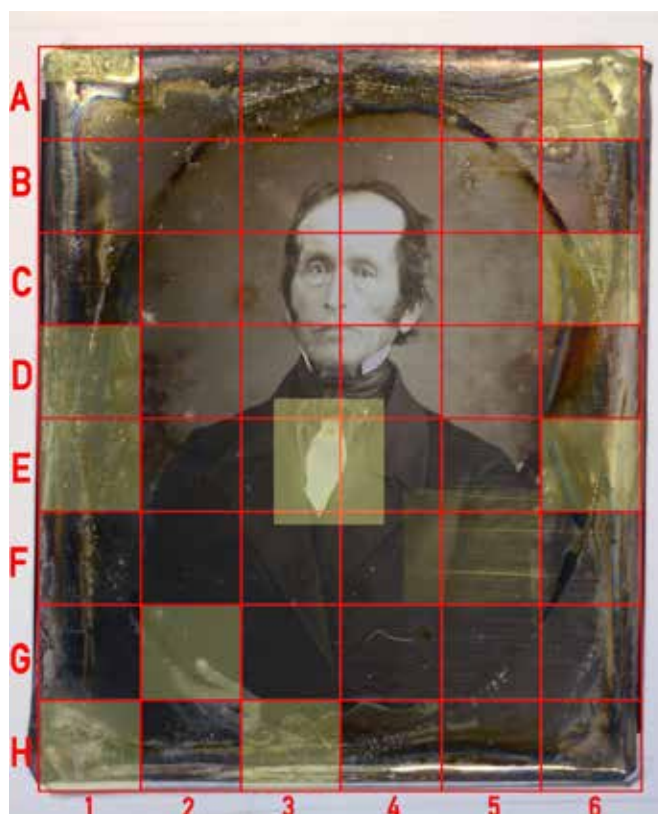


Figura 3.1 : Griglia delle zone di trattamento con plasma atmosferico

I trattamenti con plasma atmosferico sono stati eseguiti su diverse zone della lastra al fine di individuarne i parametri ottimali. In figura 1 si riportano evidenziate le zone trattate. Come sistema di riferimento per definire le aree via via trattate, si è disegnata una griglia su un foglio di Mylar trasparente costituita da 48 zone di grandezza circa 1 cm². Per delimitare fisicamente le zone oggetto di trattamento è utilizzato un foglio in carta da filtro ritagliato al centro secondo l'area interessata, questo viene individuato tramite griglia (fig. 3.1). La lastra viene poi appoggiata su un supporto in acciaio a distanza controllata dalla torcia al plasma. Quest'ultima è tenuta in una posizione fissa e manipolando la lastra in acciaio si muove il dagherrotipo durante il trattamento. La torcia opera ad una temperatura di circa 50 °C, per questo vi è la necessità di muovere la lastra sottostante al fine di non recare eccessivo surriscaldamento al dagherrotipo (fig. 3.2).

Ogni area viene fotografata prima e dopo i trattamenti con microscopio metallografico, pre impostando i parametri di luminosità ed esposizione per rendere le immagini confrontabili. Le foto vengono registrate utilizzando due illuminanti che permettono di vedere l'immagine in positivo attraverso l'illuminazione in dark field ed in negativo con l'illuminante bright field. Il plasma utilizzato è un plasma Jet a pressione atmosferica, è un plasma particolarmente denso e con specie fortemente attive.

Al fine di identificare i migliori parametri di intervento si sono eseguite diverse prove in più tasselli della lastra. I parametri variati sono:

1. la radiofrequenza in Watt che serve a mantenere il plasma,
2. la percentuale di alta tensione che permette invece l'innesco e il sostegno del plasma;
3. la distanza della piuma dal campione,
4. il tempo di intervento,
5. la percentuale di H₂ in Ar.

Di seguito si riportano le principale aree di trattamento.



Figura 3.2: Preparazione del campione per il trattamento.

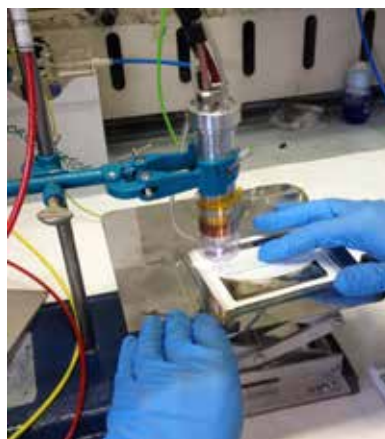
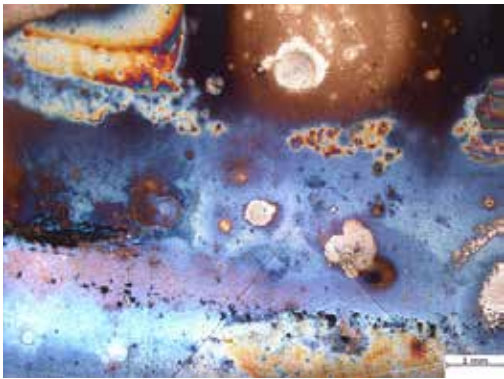



Figura 3.3: Trattamento con plasma atmosferico.

Zone trattate

	PRE	POST
1D	12X	12X
<i>BRIGHT FIELD</i>		

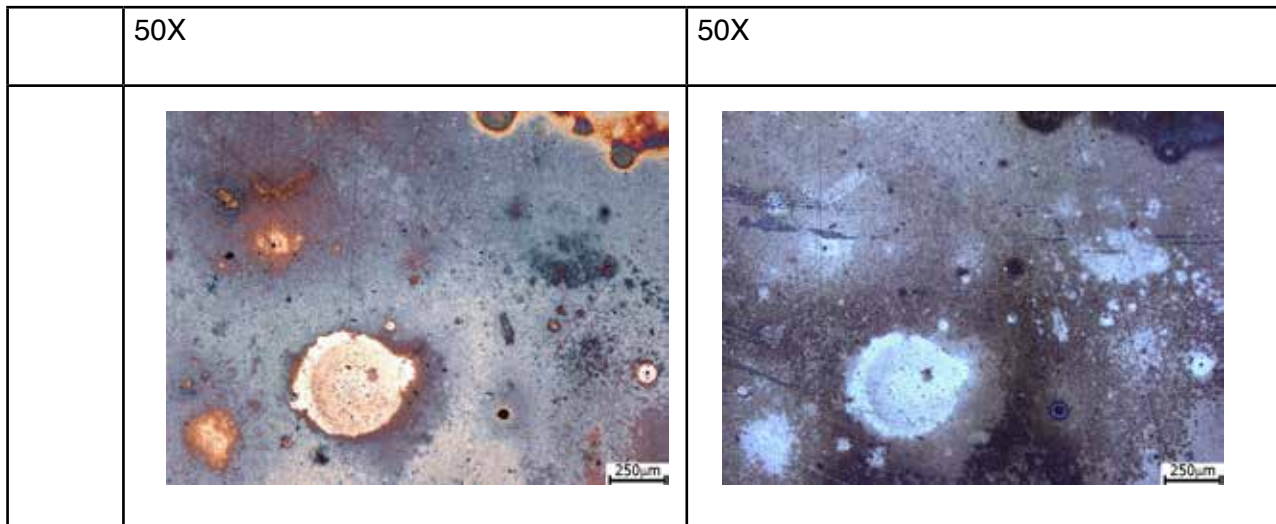


Tabella 3.2: Immagini al microscopio metallografico del punto 1D, localizzato lungo il bordo destro della lastra. Ingrandimenti a 12 e 50x in modalità *bright field* e *dark field*, a sinistra immagini pre trattamento, a destra post trattamento.

Campione	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
1D	50	0	0,6	60	4
1D	60	0	0,4	60	4
1D	45	60	0,4	60.	5

Tabella 3.3: Parametri di intervento con plasma atmosferico su tassello 1D.

La zona trattata si trova nel lato sinistro del dagherrotipo nella zona di contatto con il *mat* metallico in ottone (fig. 3.1). Nelle immagini sono visibili numerose macchie caratteristiche di ossidazione della lastra, sono presenti isole di spessore differente in base alla colorazione. Le isole più sottili presentano toni dall'azzurro, viola e giallo, la parti più spesse invece in marrone scuro. Le zone più chiare non presentano ossidazione, si notano inoltre delle ife fungine caratteristiche della presenza di muffa. In seguito al trattamento vi è una netta variazione cromatica sulla superficie che tende ora ai toni del marrone, lo spessore degli strati sembra essersi ridotto e lo strato argenteo sottostante risulta più visibile. L'azione del plasma è efficace sulla rimozione della muffa. In seguito al trattamento i graffi risultano più visibili, lo spessore degli strati di ossidazione è ridotto.

In tabella 1 si visualizzano i parametri utilizzati nei tre interventi. La percentuale di alta tensione utilizzata durante i primi due trattamenti è pari a 0. Questa viene accesa per l'innesco per essere poi spenta durante il trattamento. Si è deciso di usare un valore di radiofrequenza abbastanza alto corrispondente a 50 W per il primo minuto e 60 W per il secondo. Per il terzo trattamento si è provato ad abbassare la radiofrequenza a 45 W, ciò comporta la necessità di un aumento della percentuale di alta tensione che viene portata al 60 %, necessaria per il sostegno del plasma. La percentuale di H₂ in Ar viene variata da 0,6 % per il primo minuto a 0,4 % per il secondo ed il terzo minuto, questa quantità sembra sufficiente per avere un azione riducente efficace sul materiale.

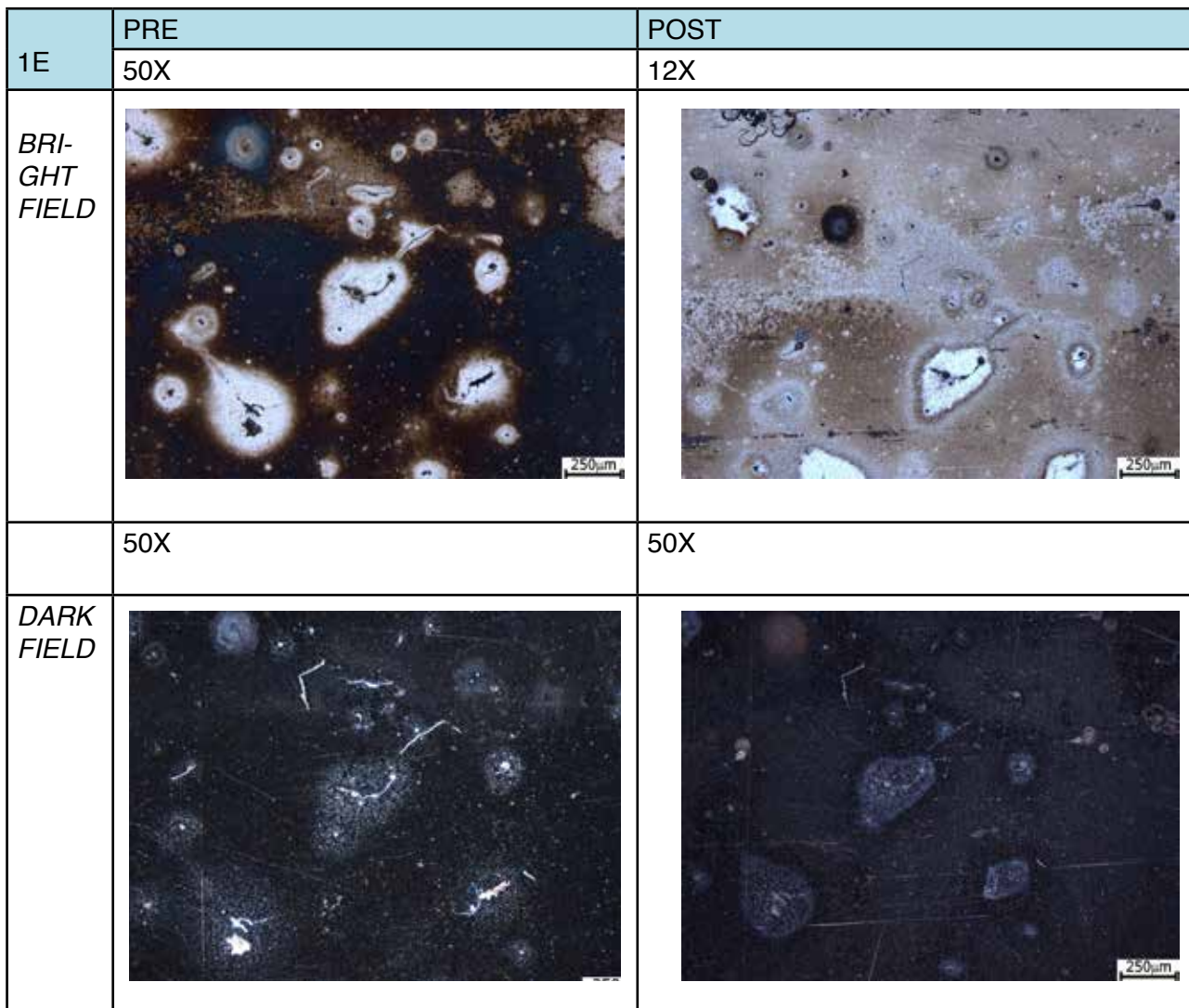


Tabella 3.4: Immagini al microscopio metallografico del punto 1E, localizzato lungo il bordo destro della lastra. Entrambi gli ingrandimenti a 50x in modalità *bright field* (sopra) e *dark field* (sotto), a sinistra le immagini pre trattamento, a destra post trattamento.

Campione	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
1E	45	80	0,4	60	5
1E	40	80	0,4	60	5

Tabella 3.5: Parametri di intervento con plasma atmosferico su tassello 1E.

Nelle immagini si notano delle isole di ossidazione di colorazione marrone scuro con spessore elevato. Vi sono numerosi depositi di natura sconosciuta, in queste zone vi sono delle isole in cui non vi è ossidazione, la colorazione infatti tende ai toni argentei. In questo caso visto lo spessore degli strati di ossidazione si decide di effettuare le prove con una percentuale di alta tensione più alta, attorno all' 80 %, la radiofrequenza viene invece impostata a 45 W, la distanza della piuma dalla lastra si sposta a 5 mm vista la potenza impostata. L'azione del plasma in questo caso risulta efficace anche se violenta. Le zone di colorazione marrone scuro risultano attenuate, ora i toni tendono al marrone chiaro e lo strato argenteo sottostante è più visibile. I depositi non sembrano

essere stati rimossi.

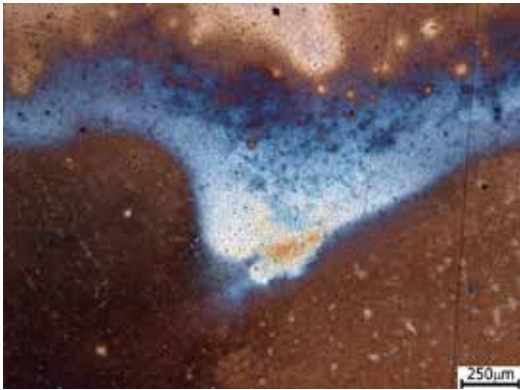



6C	PRE	POST
	50X	50X
<i>BRI-GHT FIELD</i>		
	50X	50X
<i>DARK FIELD</i>		

Tabella 3.6: Immagini al microscopio metallografico del punto 6C, localizzato lungo il bordo destro della lastra, immagini a 50x in modalità *bright field* (sopra) e *dark field* (sotto), a sinistra le immagini pre trattamento, a destra post trattamento.

Campione	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
6C	25	80	0	60	5
6C	35	80	0	60	5
6C	40	80	0,4	60	5

Tabella 3.7: Parametri di intervento con plasma atmosferico su tassello 6C.

L'immagine 6C evidenzia una zona di ossidazione localizzata lungo il bordo destro della lastra, si nota un'isola di ossidazione di colorazione azzurra, ai lati assume una colorazione marrone. In questo caso visto lo spessore minore dello strato di ossidazione si decide di abbassare la potenza della radiofrequenza per avere meno specie attive nel plasma e quindi un'azione più blanda. In questo caso inoltre si utilizza solo Ar senza H₂ nei primi due trattamenti e si dimostra come il

plasma abbia comunque un effetto riducente. Il flusso di azoto, tenuto sempre attivo permette di mantenere lontano dalla piuma l'ossigeno presente nell'aria e avere sempre un'azione riducente. Le immagini post trattamento evidenziano come vi sia una notevole variazione di tonalità sulla lastra, la colorazione tende al grigio e lo spessore dello strato di ossidazione sembra diminuito. Ora risulta più visibile lo strato sottostante corrispondente alla lastra argentea.

Analisi SEM-EDX pre trattamento

Le analisi sono state effettuate in zone che presentano caratteristiche morfologiche diverse: alte luci (punto 1 fig. 3.4), basse luci (punto 2 fig. 3.4), e area del viso (punto 3 fig. 3.4); in quest'ultimo caso viene esaminata anche la possibile presenza di pigmenti. Le immagini acquisite presentano un ingrandimento di 4.000x e l'energia del fascio di elettroni viene impostato a 15 KeV. Lo scopo della metodica è di effettuare una caratterizzazione morfologica del manufatto ed un'analisi elementare prima e dopo la pulitura, al fine di verificare gli effetti del trattamento con plasma atmosferico. Le analisi vengono effettuate negli stessi punti sia prima che dopo i trattamenti. Nel dagherrotipo A2 lo studio SEM dell'effetto del trattamento con plasma è stato eseguito solo nella zona di alte luci (punto 1 figura 3.4), a causa delle dimensioni della lastra.

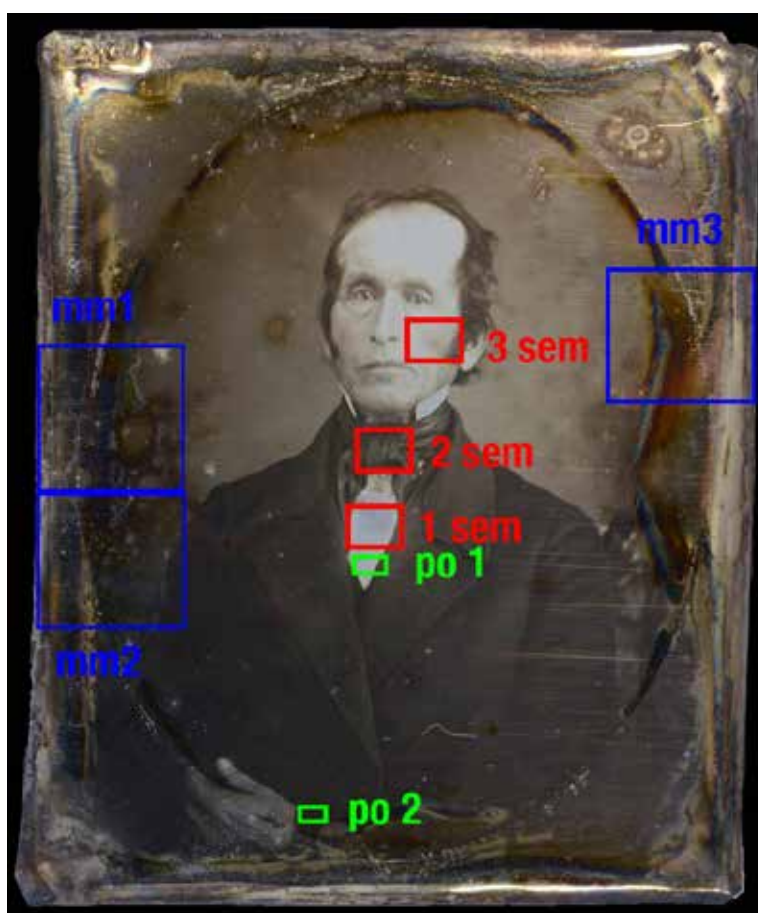


Figura 3.4: Punti di analisi su lastra A2, rosso (SEM), blu (microscopio metallografico), verde (profilometro ottico)

Punto 1

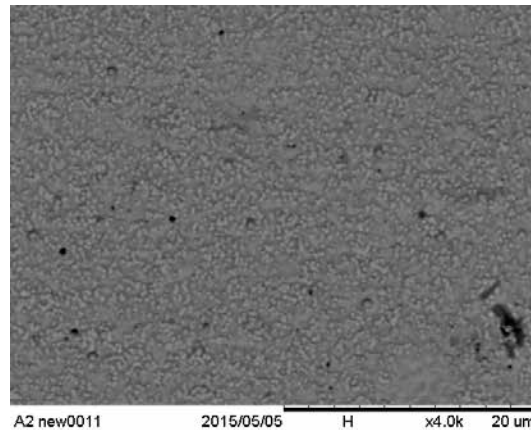


Figura 3.5: Immagine al SEM di zona di alte luci coltetto, 4000x, scala 20 μm .

L'immagine ottenuta con un ingrandimento 4000x evidenzia la morfologia della zona delle alte luci della camicia. La superficie presenta agglomerati di particelle di forma circolare con una densità molto elevata. Le particelle sono disposte in maniera disomogenea, sulla superficie si notano zone in cui la densità è alta e zone, come in basso a destra, dove non vi è presenza di particelle. Dato che nel SEM elementi con pesi atomici più elevati presentano una più elevata riflettanza elettronica, la resa dell'immagine mostra come la maggior parte delle particelle contenga elementi con un alto peso atomico. Ve notato che in alcune zone si osservano particelle più scure forse riconducibili alla presenza di materiale a basso peso atomico. Il diametro stimato delle particelle risulta minore di 1 μm . L'elevata densità e la piccola dimensione delle particelle sono tipiche della zona di alte luci, a differenza delle zone di basse luci dove è presente una densità minore di particelle più grandi. (Barger M.S., 1982a) (Barger M.S. 1991)

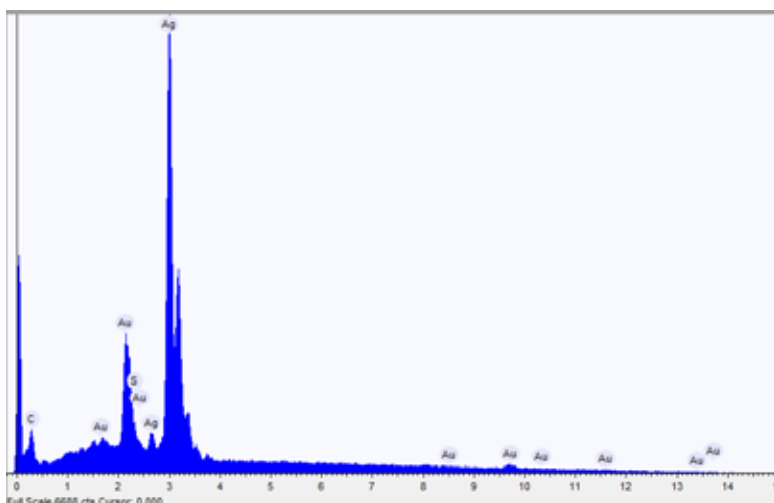


Figura 3.6: Spettro EDX generale di zona alte luci.

Elemento	% Atomica
Carbonio	26,92
Argento	62,07
Oro	8,53
Zolfo	2,46

Tabella 3.8: % atomiche degli elementi riscontrati nella zona di alte luci.

L'analisi EDX indica una prevalenza di Ag, la compresenza di Au mentre non si riscontra il picco tipico del Hg. Queste evidenze indicano che la lastra ha subito il processo di viraggio all'oro. La presenza di zolfo in basse percentuali, potrebbe essere riconducibile alla presenza di solfuro d'argento, tipico prodotto di degrado della lastra. La presenza di zolfo può essere anche ricondotta alla formazione di complessi argento e tiourea a seguito di precedenti interventi di pulitura. (Swan A.,1981) Sulla lastra sono infatti visibili nella zona centrale delle macchie di forma concentrica che potrebbero essere ricondotte a residui di pulitura della lastra. La presenza di C in basse percentuali, può essere riconducibile a composti organici sulla lastra come vernici o protettivi.

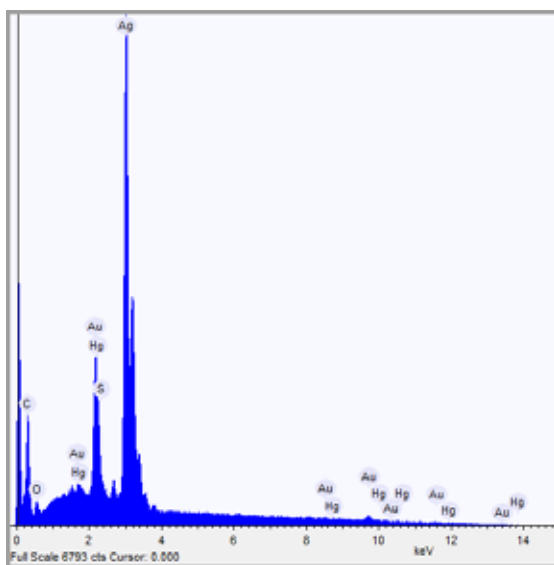


Figura 3.7 : Spettro EDX, analisi puntuale all'interno di una particella di amalgama in zona alte luci, % atomiche degli elementi riscontrati.

Elemento	% Atomica
Carbonio	48,74
Ossigeno	11,79
Argento	33,21
Mercurio	0,13
Oro	4,97
Zolfo	1,14

Tabella 3.9: % atomiche degli elementi riscontrati nell'analisi puntuale effettuata in un cristallo delle alte luci.

Se si segue l'analisi elementare puntuale su una singola particella si ottiene lo spettro riportato in fig. 3.7. La percentuale dell'argento è diminuita rispetto al valore medio dello spettro di tutta l'area, perché in questo caso rivela solo l'argento presente nella singola particella ed esclude quello del fondo della lastra. In questo caso lo strumento rileva la presenza di Hg all'interno della particella, anche se in basse percentuale molto inferiore a quella dell'oro. Quindi si presume che ad una precedente amalgama AgHg sia stata sostituito sostituito all'Hg l'Au.

Punto 2

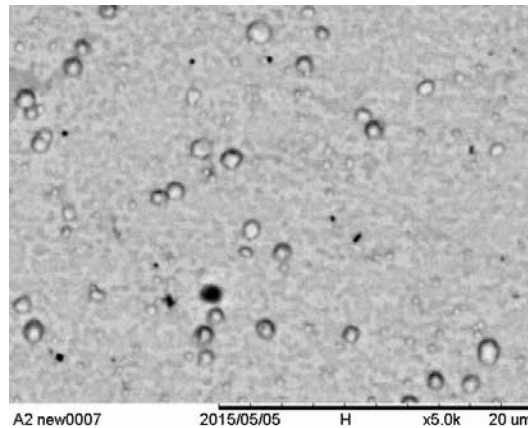


Figura 3.8: Immagine al SEM di zona di basse luci colletto, 4000x, scala 20 μm .

L'immagine, ottenuta con ingrandimenti maggiori di 5000x, evidenzia la morfologia della superficie di una zona di basse luci, punto 2 in figura 3.4. In questo caso si osservano particelle di relativamente elevate dimensioni (5-10 μm), alcune circolari altre di forma irregolare e con minore densità per cm^2 rispetto alle alte luci.

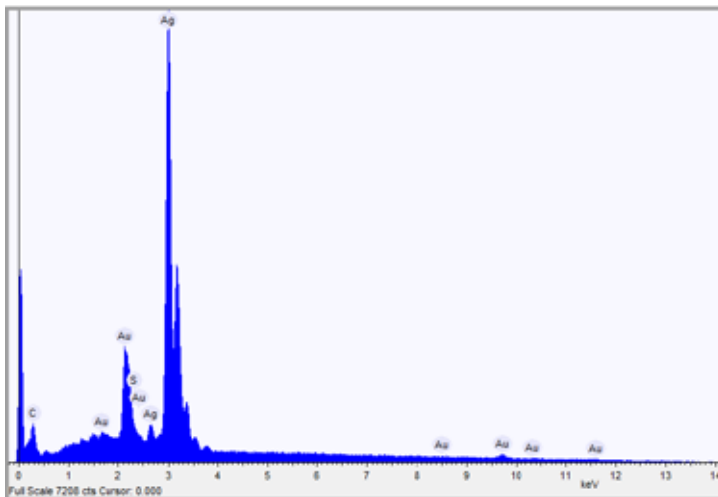


Figura 3.9: Spettro EDX generale di zona basse luci, % atomiche degli elementi riscontrati.

Elemento	% Atomica
Carbonio	23,80
Argento	66,12
Oro	7,99
Zolfo	2,07

Tabella 3.10: % atomiche degli elementi riscontrati nella zona di basse luci.

Le percentuali atomiche evidenziano una presenza di Ag superiore rispetto alla zone di alte luci (66,12/62,07) invece Au risulta inferiore (7,99/8,53). Carbonio e zolfo presentano anch'essi percentuali inferiori. Si ipotizza che la percentuale maggiore di Ag in questo caso sia data dal fatto che lo strumento esegue l'analisi su tutta l'area e quindi anche sulle zone dove non è presente amalgama, solo Ag non esposto.

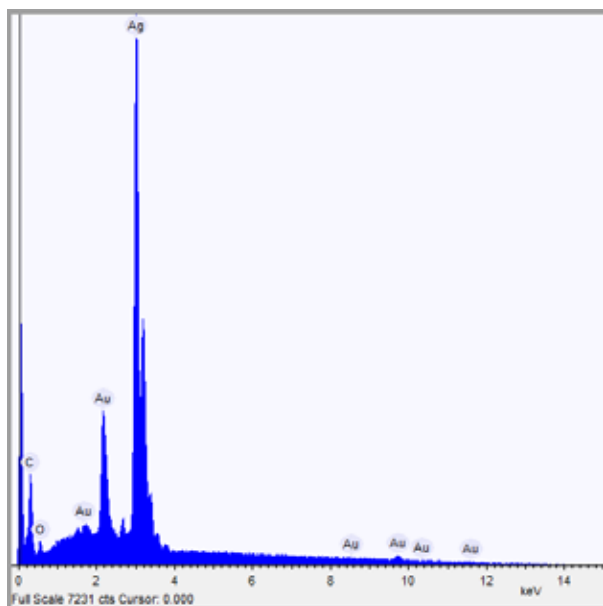


Figura 3.10: Spettro EDX, analisi puntuale all'interno di un cristallo in zona basse luci.

Elemento	% Atomica
Carbonio	41,08
Ossigeno	13,76
Argento	40,33
Oro	4,82

Tabella 3.11: % atomiche degli elementi riscontrati nell'analisi puntuale nel cristallo delle basse luci.

L'analisi puntuale su di una delle particelle, indica una percentuale di Ag molto alta rispetto all'analisi puntuale eseguita nelle alte luci. La percentuale atomica di oro è simile. Non si riscontra la presenza di zolfo in questo caso. Carbonio e ossigeno possono essere ricondotti o alla presenza di materiale organico con gruppi funzionali contenenti ossigeno o ad ossidi.

Punto 3

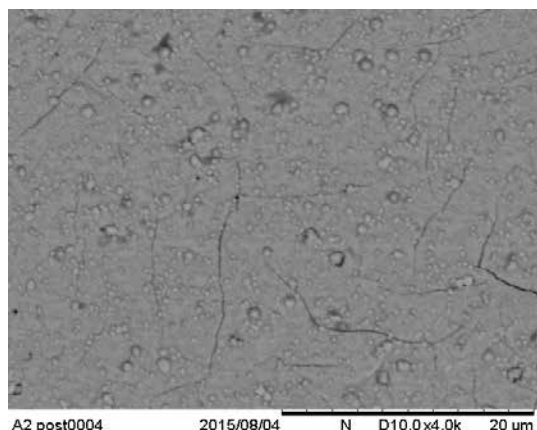


Figura 3.11: Immagine al SEM di zona guancia destra, 4000x, scala 20 μm .

L'immagine descrive la morfologia della zona della guancia destra dell'uomo ritratto nella lastra, punto 3 figura 3.4. Nell'immagine si notano principalmente particelle di forma sferica con diametro diverso. Alcune più grandi di circa 10-5 μm e altre più piccole di circa 0,1-1 μm . La densità di particelle è media tra la zona di alte luci e basse luci. Queste possono essere ricondotte a zone di frattura della lastra argentea.

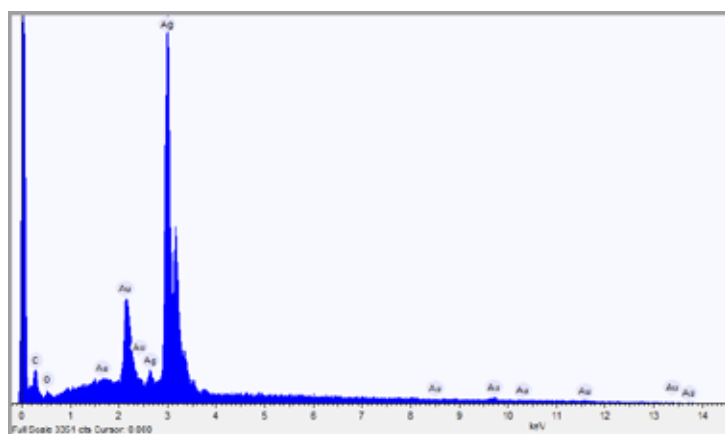


Figura 3.12: Spettro EDX generale di zona guancia destra, % atomiche degli elementi riscontrati.

Elemento	% Atomica
Carbonio	23,31
Ossigeno	14,46
Argento	55,67
Oro	6,55

Tabella 3.12: % atomica degli elementi riscontrati nella zona delle alte luci.

Lo spettro EDX per l'analisi elementare presenta picchi relativi a C, O, Ag, Au. Si nota una percentuale di ossigeno e carbonio inferiore rispetto alle altre zone analizzate. La percentuale di argento risulta elevata come anche quella di oro.

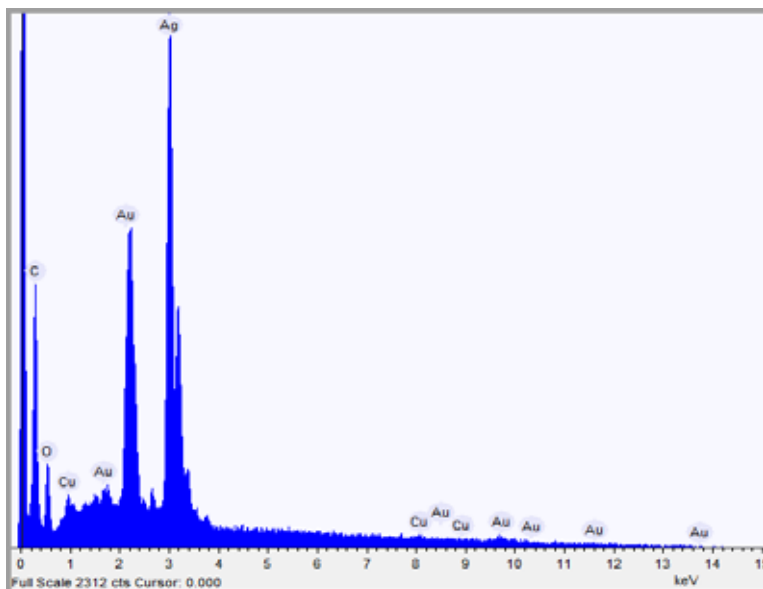


Figura 3.13: Spettro EDX, analisi puntuale all'interno di un cristallo in zona della guancia destra, % atomiche degli elementi riscontrati.

Elemento	% Atomica
Carbonio	54,07
Ossigeno	28,37
Argento	13,95
Oro	2,62
Rame	0,97

Tabella 3.13: % atomica degli elementi riscontrati all'interno di un cristallo in zona di basse luci.

Lo spettro descrive l'analisi puntuale effettuata su una particella di tonalità scura descritta nella parte della guancia. Lo spettro rivela gli stessi elementi riscontrati nelle precedenti analisi. L'unica differenza riscontrata è nella presenza di Cu in basse quantità circa 2,62 %, potrebbe essere riconducibile al residuo della presenza di un pigmento a base di rame o alla lastra di rame sottostante. Per verificare la presenza di un pigmento occorrerebbe effettuare delle analisi specifiche.

Analisi SEM-EDX post trattamento

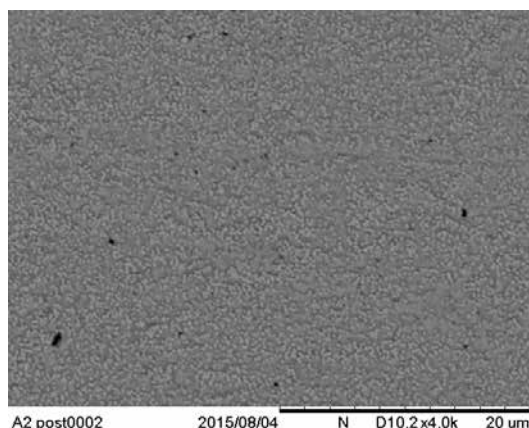


Figura 3.14: Immagine al SEM di zona alte luci post trattamento, 4000x, scala 20 μm .

In seguito al trattamento con plasma atmosferico si sono eseguite le analisi al SEM per verificare che non vi siano variazioni morfologiche sul manufatto. Si è analizzato solo il punto 1, il punto 2 e il punto 3, localizzati nella zona di basse luci e nella guancia destra, non sono stati analizzati nuovamente perché non trattati. Si sono utilizzati gli stessi parametri dello strumento per rendere le analisi confrontabili.

Punto 1

L'immagine evidenzia la zona di alte luci del colletto bianco (punto 1 figura 3.4) in seguito al trattamento con plasma atmosferico. L'ingrandimento di acquisizione è di 4000x la scala corrisponde a 20 μm . La morfologia della superficie è caratterizzata da agglomerati di particelle di forma circolare con disposizione disomogenea sulla superficie. La densità è elevata anche se vi sono alcune zone dove le particelle sembrano più rade. Il diametro è circa di 0,1-1 μm . L'immagine evidenzia come non vi siano significative variazioni morfologiche rispetto all'analisi pre trattamento.

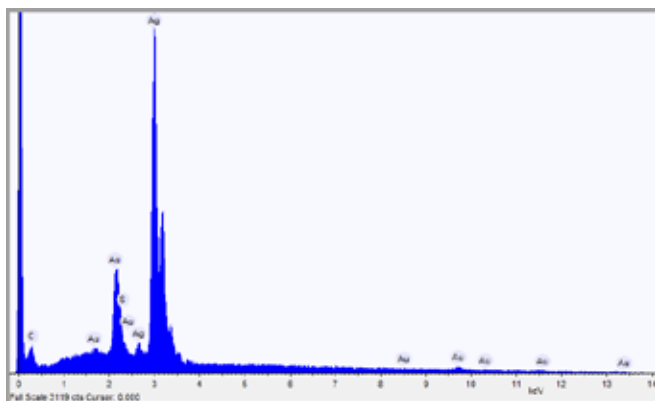


Figura 3.15: Spettro EDX generale di zona alte luci post trattamento.

Elemento	% Atomica
Carbonio	21,34
Argento	67,80
Oro	8,88
Zolfo	1,96

Tabella 3.14: % atomiche degli elementi riscontrati in zona di alte luci post trattamento.

Lo spettro EDX rileva la presenza degli stessi elementi dell'analisi precedente sulle alte luci, Au, Ag, C, S. I valori di percentuale atomica riscontrati per Au sembrano non variare significativamente. La percentuale di S invece diminuisce passando da 2,46 % per le analisi pre e 1,96 % post. Il dato conferma come l'azione della pulitura al plasma abbia avuto un effetto positivo, lo zolfo riscontrato sulle lastre può essere ricondotto o ad Ag_2S come prodotto di ossidazione dell'argento o a complessi di argento e tiourea formati in seguito ad un precedente trattamento di pulitura con tiourea. Il plasma in modalità riducente permette di ridurre l'argento ad argento metallico e nel caso del solfuro d'argento di eliminare lo zolfo come H_2S . I valori di Ag risultano invece aumentare rispetto alla percentuale riscontrata nel pre trattamento, si passa da 62,80 a 67,07 %. L'aumento della percentuale di Ag e la diminuzione di quella dello S possono essere ricondotte alla riduzione di Ag contenuto nel solfuro d'argento ad argento metallico. (Ioanid E.G., 2011)

Queste considerazioni vanno prese come indicative visto il carattere semi quantitativo delle analisi EDX via SEM e del fatto che è difficile eseguire il campionamento nello stesso punto della superficie.

Analisi con profilometro ottico: confronto pre e post trattamento

Il profilometro ottico permette di effettuare misure di rugosità e quindi di monitorare gli effetti del trattamento con plasma sulla superficie. Per il dagherrotipo A2 si sono scelti due punti rappresentativi delle alte luci e di basse luci, rispettivamente la zona del colletto e la zona del vestito nero vicino alla mano destra. Qui sotto si riportano le tabelle di confronto pre e post trattamento comprensive di immagine 2D e mappa 3D del profilo superficiale. Per quest'ultima si utilizza sempre una scala di 500 μm per l'asse z e 200 μm per gli assi x e y. La rugosità media (S_a) rappresenta la deviazione media (in valore assoluto) dei profili dalla linea media. La rugosità quadratica media (S_q) rappresenta la deviazione quadratica media dei profili dalla linea media e in base a questa definizione risulta sempre $S_q > S_a$. Il parametro Ssk misura l'asimmetria del profilo rispetto alla linea media. Se pari a zero sta ad indicare una superficie equamente distribuita. Se minore di zero sta ad indicare una superficie costituita essenzialmente da valli profonde e sottili. Un'ssk positiva indica una superficie caratterizzata principalmente da un plateau e molti picchi, quindi con scarsa portanza. S_{ku} , ovvero la distribuzione delle altezze, è un parametro che analogamente ad S_a ed S_q esprime la deviazione dei profili della superficie dalla linea media.

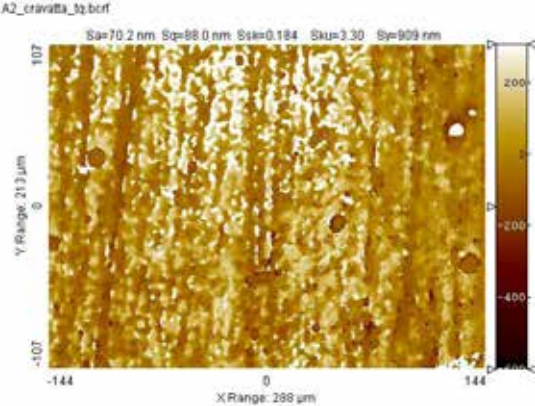
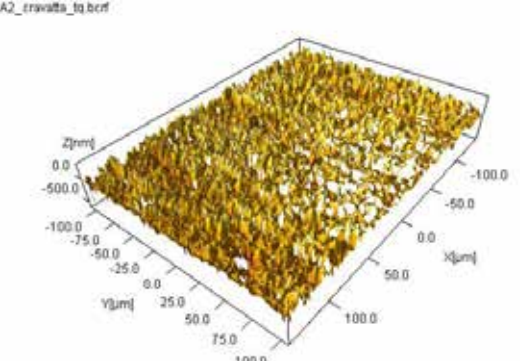
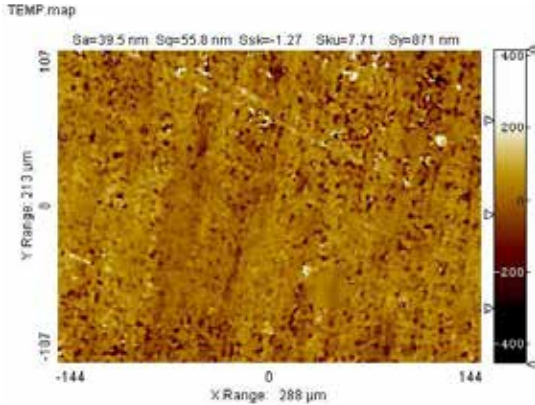
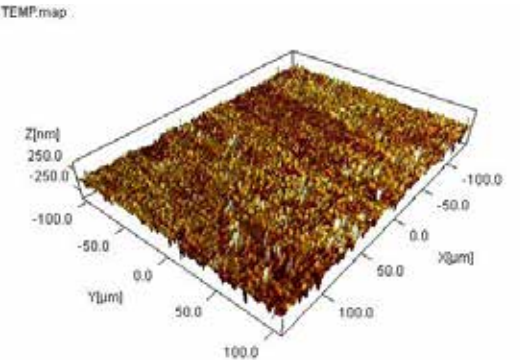
PRE	AREA DI ANALISI	MAPPA 3D DEL PROFILO SUPERFICIALE
ALTE LUCI C A - MICIA		
POST		
		

Tabella 3.15: Immagine 2d e mappatura 3D del profilo superficiale prima e dopo trattamento in zona alte luci.

I dati in tabella 3.15 descrivono l'analisi mediante profilometro ottico della zona trattata della camicia, punto 1 figura 3.4, ossia nella zona delle alte luci prima e dopo il trattamento con plasma atmosferico. Al variare del colore si ha un cambiamento dell'altezza della zona considerata, zone più chiare presentano rilievi più alti, le zone più scure più bassi. Le zone bianche invece sono zone in cui vi è assenza di dato. Il parametro più importante è Sa ossia la rugosità media superficiale calcolata su 2 dimensioni. In questo caso vi è una variazione da 70 nm pre-trattamento a 40 nm post-trattamento. Questa variazione suggerisce come la pulitura al plasma sia andata ad eliminare uno strato superficiale di prodotti di degrado. Questo andamento viene riscontrato anche per Sq che passa da 88 a 56 nm. Il parametro Ssk risulta positivo per entrambe le analisi questo sta ad indicare come la superficie sia costituita essenzialmente da picchi.

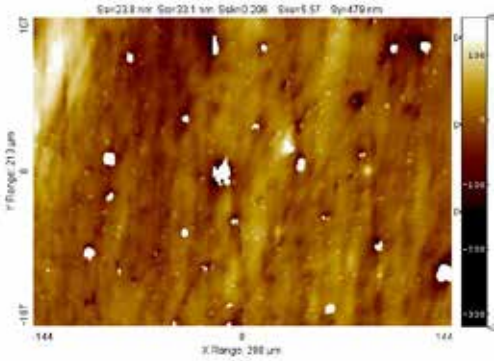
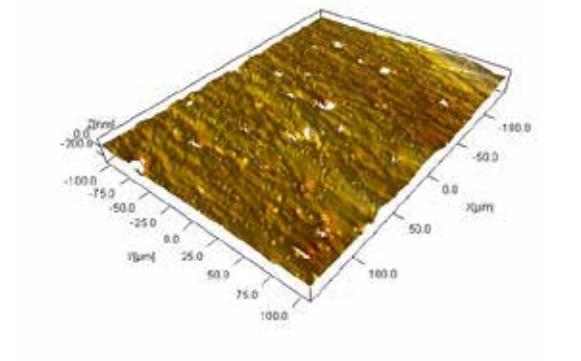
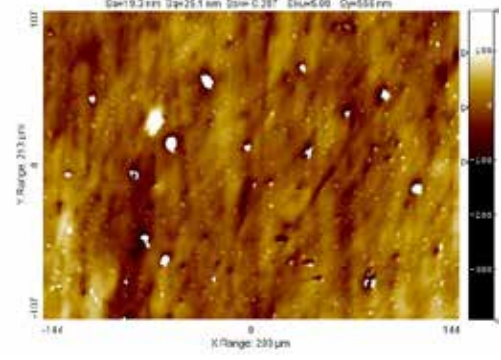
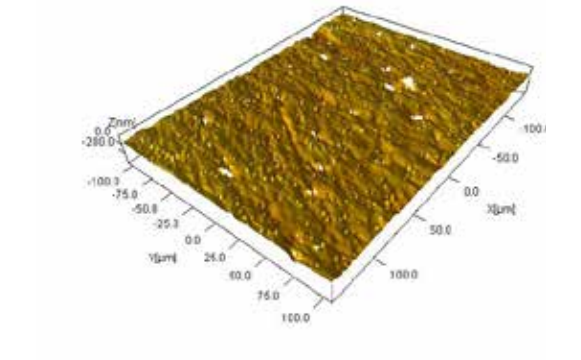
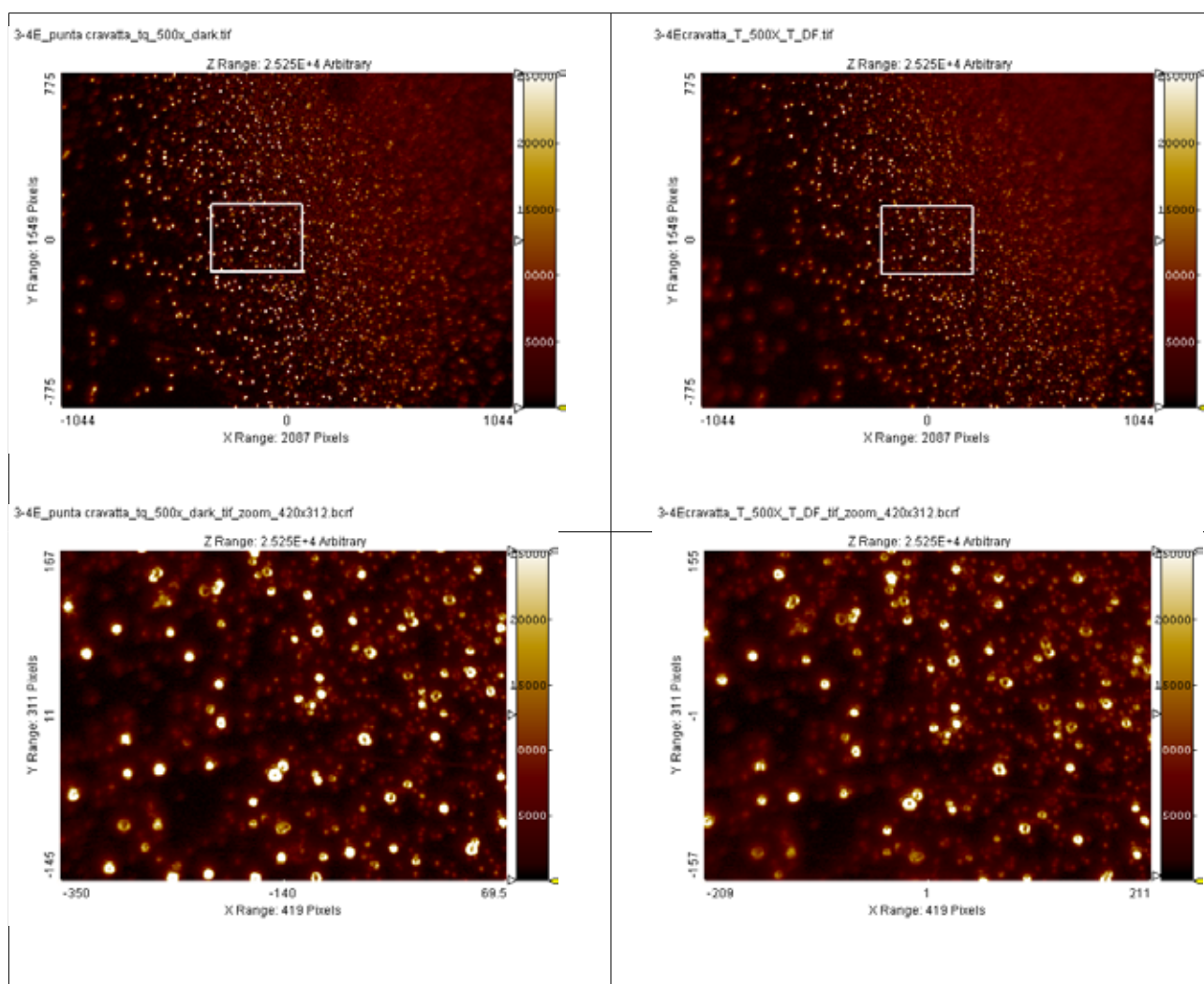
PRE	AREA DI ANALISI	MAPPA 3D DEL PROFILO SUPERFICIALE
V E - S T I - T O		
POST		
		

Tabella 3.16: Immagine 2d e mappatura 3D del profilo superficiale prima e dopo trattamento in zona basse luci.

La figura 3.16 riporta i dati per analisi similari condotte però nell'area delle basse luci (punto 2 figura 3.4) che corrisponde al vestito nero del soggetto ritratto e si trova localizzata in basso vicino alla mano destra. Il parametro S_a in questo caso mostra una diminuzione del valore che passa da 24 a 19 nm. Entrambi questi valori risultano minori rispetto alla zona di alte luci, probabilmente la per la minore presenza di amalgama sulla superficie. Si ipotizza che anche in questo caso la diminuzione sia correlata alla diminuzione di uno strato superficiale di prodotti di degrado in seguito al trattamento. Anche la rugosità quadratica media presenta una diminuzione, da 33 nm prima del trattamento a 25 nm dopo. Il parametro S_{sk} è ancora positivo, la superficie risulta quindi essere costituita da zone con picchi, in accordo con la presenza di particelle di amalgama formatesi sopra la superficie della lastra.

Analisi statistica della quantità di particelle con software SPIP

L'analisi viene effettuata al fine di verificare che non vi sia una variazione quantitativa di particelle di amalgama prima e dopo i trattamenti con plasma atmosferico, quindi di dimostrare come la tecnica non vada ad intaccare il substrato dell'immagine causandone la perdita di particelle. La zona analizzata in questo caso si trova nelle alte luci, localizzata sulla punta della camicia. Non si è potuto analizzare l'immagine intera perché le foto prima e dopo i trattamenti presentano diversi piani di messa a fuoco. Si è deciso quindi di selezionare un'area centrale di uguale grandezza e posizione che possa essere rappresentativa di tutta l'immagine e di effettuare la conta delle particelle attraverso l'utilizzo di un software apposito SPIP.



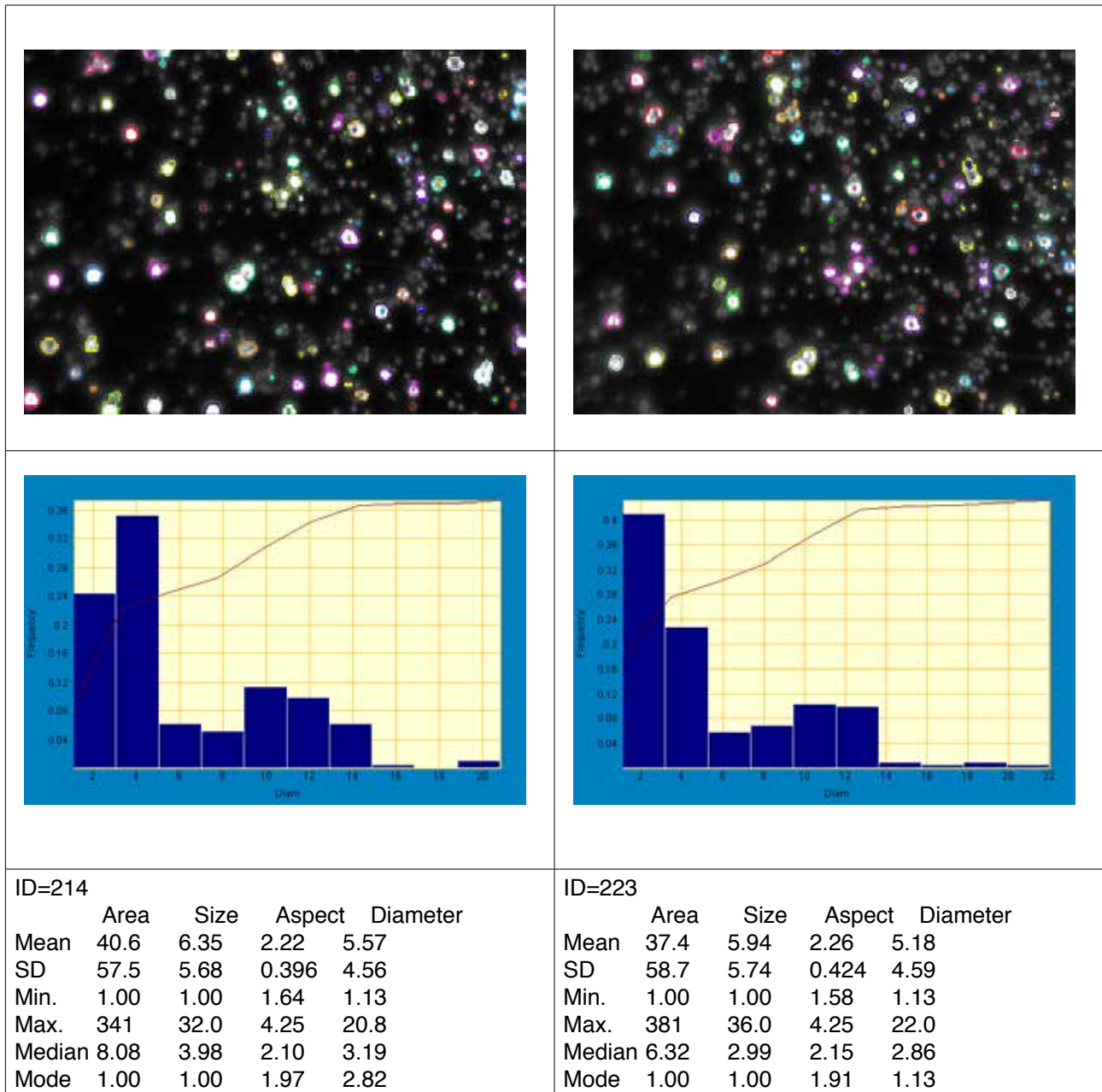


Tabella 3.17: Analisi statistica con software “Spip” di zona alte luci, ingrandimento 500x.

Le analisi evidenziano come non vi sia una sostanziale differenza di quantità di particelle riscontrate prima e dopo l’analisi: 214 particelle prima e 223 particelle dopo. Il valore risulta essere piccolo e non significativo per affermare che vi sia un asportazione di materiale in seguito alla pulitura. Si osserva invece una diversa distribuzione delle dimensioni delle particelle con un aumento della frequenza delle particelle più piccole (2 nm) a seguito del trattamento con plasma. Parallelamente diminuisce la frequenza delle particelle già di dimensioni più grandi ad esempio quelle di (10nm). Anche questo dato sembra in accordo con la rimozione di un sottile strato superficiale di prodotti di degrado sensibili al trattamento al plasma. La quantità di particelle risulta essere variata anche in relazione alla problematica dell’avere condizioni di luminosità diverse e piani di messa a fuoco diversi

nelle due immagini prima e dopo. Il grafico inoltre dimostra come non vi sia notevole variazione di diametro delle particelle prima e dopo i trattamenti.

Foto macro e UV dopo il trattamento

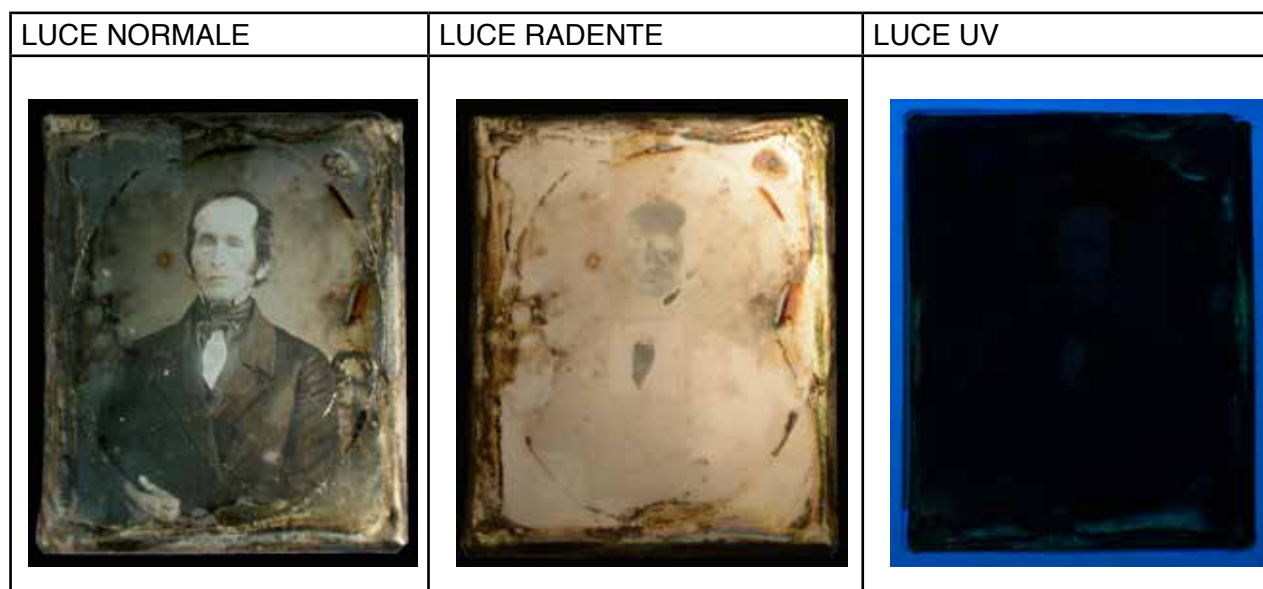


Tabella 3.18: Immagini in luce normale , radente e UV post trattamento A2.

Le immagini descrivono il dagherrotypo A2 dopo il trattamento con plasma atmosferico. Si è scelto di non concludere il trattamento uniformando la lastra per rendere visibile la differenza tra zone trattate e non. Si notano i tasselli di pulitura, nelle zone trattate infatti gli strati di ossidazione si attenuano ed è visibile la lastra argentea sottostante, questa presenta una rifrangenza molto elevata rispetto alle zone non trattate. Fatto sicuramente causato dalla riduzione dell'argento sotto forma di solfuro ad argento metallico.

Conclusioni

Le prove di trattamento con plasma atmosferico hanno permesso l'individuazione dei migliori parametri di intervento. Per il trattamento di 1 cm² sul dagherrotypo A2 si è notato che una buona azione avviene utilizzando i parametri di 40 W di RF, 80% alta tensione, 0,4% di H₂ in Ar, distanza 5 mm il tutto per un tempo di 60 s. Prima dell'intervento si notano numerose isole di ossidazione di colorazioni iridescenti, in seguito vi è un'attenuazione dello spessore e un viraggio verso toni del grigio vicini alla colorazione della lastra. Si è deciso di mantenere fissi i parametri e di variare il tempo di trattamento per ottenere un'azione efficace sulla lastra.

Le foto al metallografico dimostrano come vi sia un'attenuazione dello spessore degli strati ossidati, ad esempio il trattamento della zona 6E ha reso visibile la presenza del poggia schiena su cui il soggetto ritratto è poggiato, prima non era visibile a causa di uno strato di ossidazione che lo ricopriva. Le immagini UV inoltre dimostrano come le macchie di fluorescenza presenti ai lati del dagherrotypo siano attenuate in seguito al trattamento. Inoltre le analisi con software SPIP

hanno permesso di confermare come il trattamento non vada ad influire sul numero di particelle di amalgama, provocando solo una piccola diminuzione del loro diametro medio. Le analisi al SEM permettono di differenziare la morfologia delle zone di alte luci, costituita da particelle piccole di diametro circa 0,1-1 μm e densità elevata, delle zone di basse luci con particelle di amalgama con diametro più grande (ca. 10-5 μm) forma irregolare e densità molto bassa. Le percentuali atomiche di solfuro determinate con EDX in seguito al trattamento risultano diminuite. Lo studio sul dagherrotipo A2 ha permesso di individuare i parametri ottimali per condurre il trattamento, ora si esegue una sperimentazione su altri 3 dagherrotipi.

3.2 TRATTAMENTO CON PLASMA ATMOSFERICO SU LASTRA A5

Foto macro: luce visibile, radente e UV

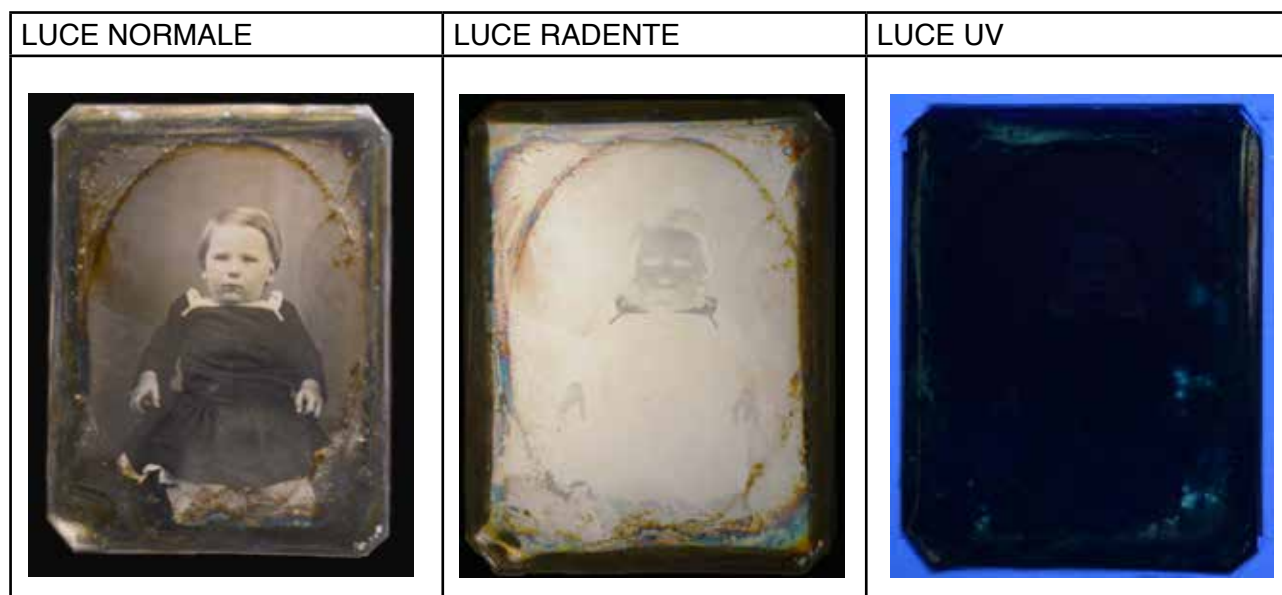


Tabella 3.19: Immagini in luce normale, radente e UV del dagherrotipo A5.

La lastra A5 presenta un degrado localizzato maggiormente lungo bordi della lastra. Come spiegato nel capitolo 2 si notano due tipi di ossidazione, la prima è localizzata lungo i bordi della lastra e presenta una colorazione iridescente, la seconda circonda la finestra ovale di contatto con il *mat*. Vi sono oltretutto anche molte alterazioni di natura fisica: i due angoli nella parte destra presentano un distacco dello strato superficiale, in quei punti si nota lo strato argenteo sottostante. Inoltre, l'angolo in basso a sinistra presenta un'evidente deformazione. Il dagherrotipo era stato già restaurato, infatti, in fase di smontaggio si è riscontrata la presenza di una scritta a matita sul cartoncino sul retro della lastra con la dicitura "Re sealed 17 March 99 L.M. Hodde". Nella zona centrale si notano delle macchie con i bordi frastagliati di colorazione tendente al giallo, si ipotizza possano essere causate da precedenti interventi di pulitura. L'illuminazione UV ha permesso di localizzare alcune macchie di fluorescenza sulla lastra, queste si trovano lungo il bordo nelle parte superiore e laterale destra (tab. 3.19).

Trattamento con plasma atmosferico e analisi microscopica

In questo caso si è deciso di trattare interamente il dagherrotipo, eseguendo però l'intervento in 4 stadi diversi. A tal fine si è costruita una griglia in Mylar, costituita da 4 zone. Le zone di trattamento sono state delimitate con l'utilizzo di vetrini da laboratorio. Il dagherrotipo viene appoggiato su un supporto in acciaio per maneggiarlo durante il trattamento con plasma atmosferico.

L'analisi microscopica è stata condotta mediante microscopio metallografico, SEM e profilometro ottico nelle zone indicate in figura 3.18.

Zone di trattamento

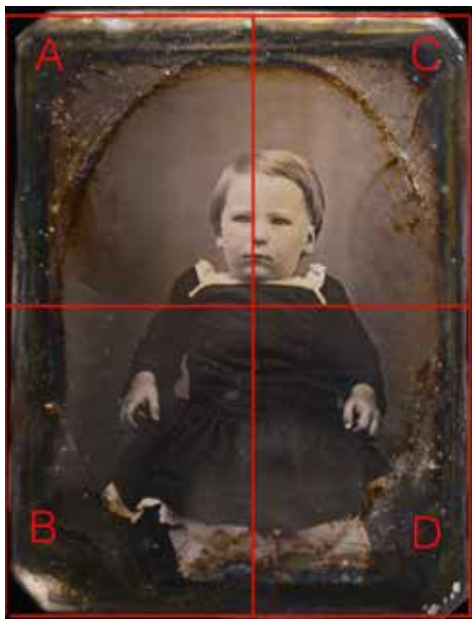


Figura 3.16: Zone di trattamento con plasma atmosferico lastra A5.



Figura 3.17: Trattamento con plasma su zona C.

Area C

Tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
C	40	60	0,4	60	5
C	40	60	0,4	60	5

Tabella 3.20: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su zona C.

Area D

Tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
D	40	70	0,4	60	5

Tabella 3.21: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su zona D.





Area A-B

Tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
A-B	40	70	0,4	120	5

Tabella 3.22: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su zone A-B.

I parametri utilizzati per i trattamenti di ciascuna delle 4 aree di suddivisione della lastra A5 vengono leggermente variati, rispetto al trattamento sul dagherrotipo A2, tenendo conto del minor spessore degli strati di ossidazione. La zona C in alto a destra viene trattata per prima, eseguendo due trattamenti consecutivi. L'alta tensione viene abbassata al 60% (era 80% per A2). In fig. 3.17 si può vedere l'immagine in luce normale della lastra in seguito al trattamento nella zona C. Si nota una netta diminuzione dello spessore dello strato di degradazione, i toni dell'immagine risultano più chiari e la rifrangenza aumenta. Il trattamento non altera, anzi migliora la leggibilità dell'immagine. Va invece ad agire sugli strati di ossidazione laterali eliminando le aree iridescenti presenti prima del trattamento. La zona D viene trattata per 60 secondi. In questa zona sono visibili nella parte inferiore vicino alla sottoveste del bambino delle aree di ossidazione di spessore maggiore rispetto alle isole presenti in zona C. Si decide di aumentare la percentuale di alta tensione a 70 per ottenere un trattamento più incisivo, gli altri parametri rimangono invariati. Vista la buona riuscita nelle prime due zone si decide di trattare i due tasselli finali assieme (A-B), mantenendo invariati i parametri relativi al plasma. Il trattamento viene eseguito partendo dalla zona centrale su cui si rimane per 40 s visto il minor spessore degli strati di ossidazione. Il trattamento procede poi per altri 80 secondi sulle macchie di ossidazione laterali che necessitano di un trattamento più prolungato per essere attenuate.

Microscopio metallografico

MANO SX	PRE	POST
12x BRI- GHT FIELD		
200x BRI- GHT FIELD		

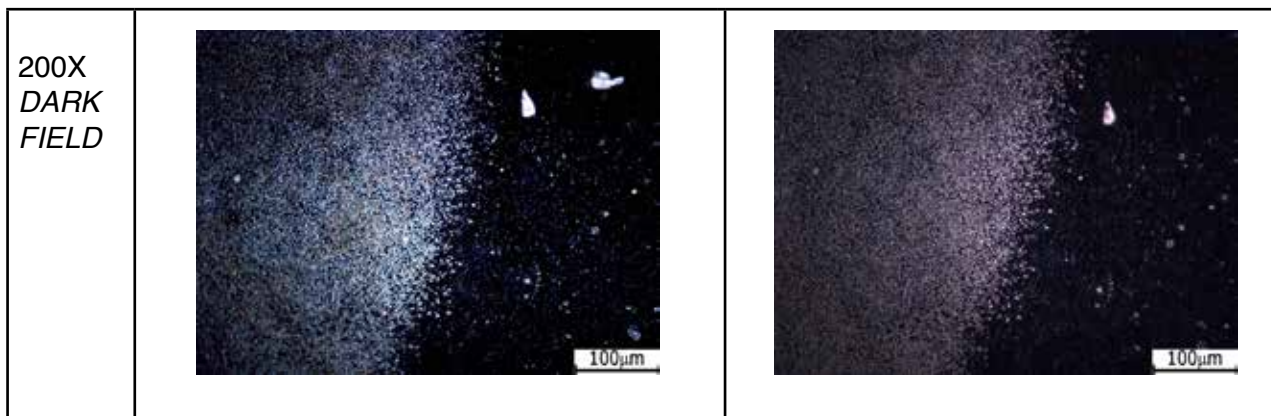
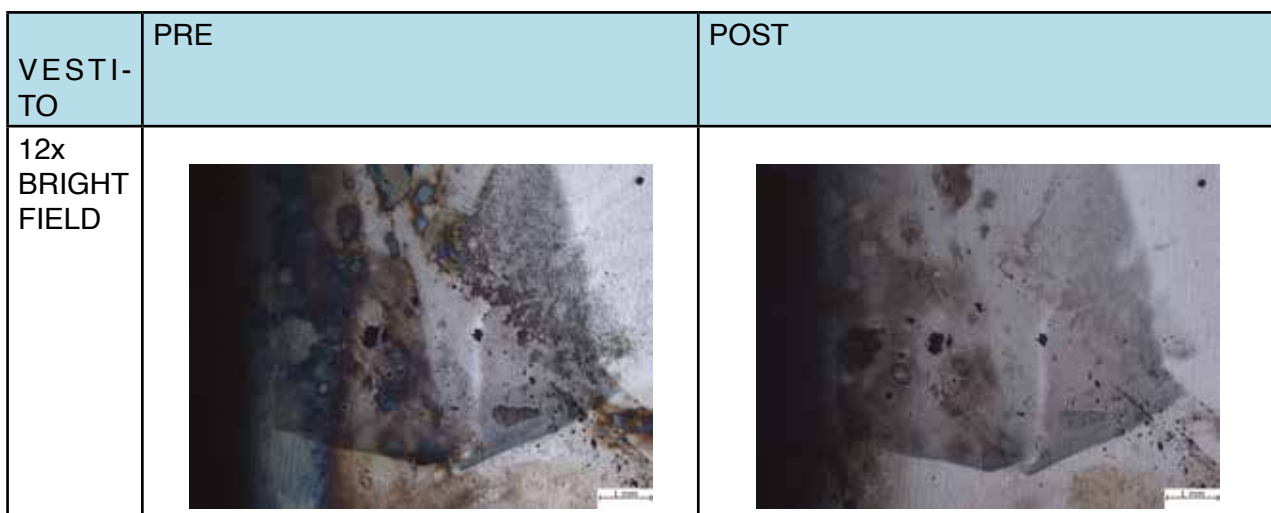


Tabella 3.23: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A5, la zona considerata si trova nel punto della mano sinistra, gli ingrandimenti sono a 12X e 200X, a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Le immagini riportate descrivono la zona della mano sinistra prima e dopo il trattamento con plasma atmosferico. La prima immagine in figura 3.23 evidenzia la distribuzione delle particelle di amalgama nella zona di alte luci. Si nota come le particelle abbiano un'alta densità. Il degrado riscontrato in questa zona presenta delle macchie di ossidazione di colorazione marrone non omogenee ma disposte secondo delle isole sulla lastra. L'ingrandimento a 200x descrive l'interfaccia tra il polso della mano e la zona di basse luci del vestito. Si nota l'alto contrasto delle macchie rispetto allo sfondo della lastra. Le immagini post trattamento mettono in luce come queste vengano notevolmente attenuate. La superficie risulta più omogenea, le zone di ossidazione appaiono più chiare e la rifrangenza dello sfondo risulta aumentare.



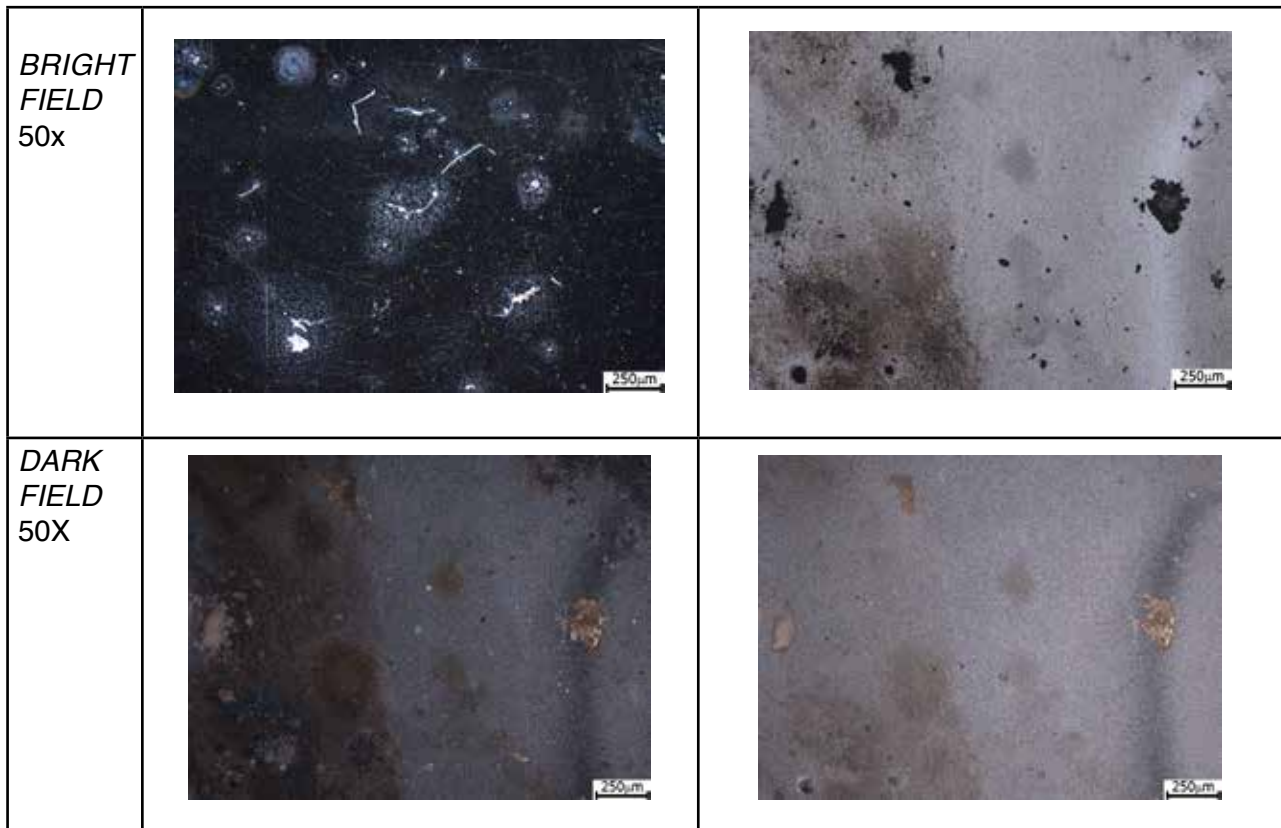


Tabella 3.24: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A5, la zona considerata si trova nel punto del vestito nero, gli ingrandimenti sono a 12X e 50X, a sinistra foto pre

Le analisi con microscopio metallografico condotte nell'area mmx, sono illustrate in tabella 3.24. L'ingrandimento a 12x pre-trattamento descrive la zona trattata; vi si nota l'amalgama costituente l'immagine assieme a numerose aree degradate; rivelata dalla presenza di macchie di ossidazione di colorazione iridescente che macchie di colorazione marrone scuro, di spessore maggiore. Il trattamento permette la netta diminuzione dello spessore degli strati. Inoltre, l'immagine a 12x post-trattamento indica come non ci sia variazione nella morfologia, e quindi nell'immagine in microscopia, delle aree dove prevale l'amalgama. Le macchie sembrano attenuarsi, non sono più presenti zone iridescenti ma solo di colorazione tendente al marrone chiaro e la rifrangenza dell'argento sottostante risulta aumentata.

Nell'immagine in *dark field* a 200x si nota come in alcune zone vi siano cristalli chiari, che in *bright field* appaiono di tonalità più scura. In seguito al trattamento queste zone risultano meno evidenti.

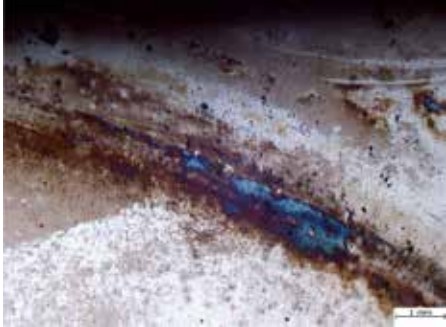

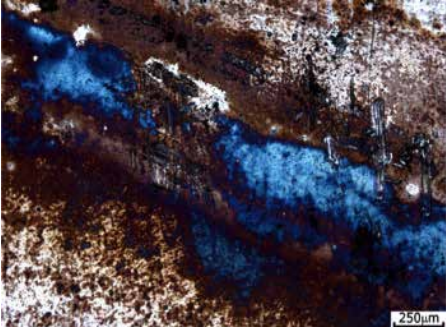



OSSIDA- ZIONE SOTTO MAT	PRE	POST
12x BRIGHT FIELD		
BRIGHT FIELD 200x		
200X DARK FIELD		

Tabella 3.25: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A5, la zona considerata si trova nel punto di sovrapposizione con il *mat* in ottone, gli ingrandimenti sono a 12X e 200X, a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Le immagini descrivono la zona di sovrapposizione delle lastra con il *mat*. L'andamento dell'ossidazione segue la forma del *passee-partout* in ottone. Nelle immagini pre trattamento si notano numerose macchie. l'Intensità tonale aumenta nelle zone centrali, di sovrapposizione con il *mat*. Le macchie più spesse hanno una colorazione marrone, le più sottili tendono al blu. Si notano, inoltre, molti graffi probabilmente causati dal contatto con il *mat*, si ipotizza che queste zone di discontinuità metallica abbiano causato lo sviluppo dell'ossidazione. A seguito del trattamento con

plasma atmosferico le macchie iridescenti vengano completamente eliminate, la rifrangenza della lastra risulta aumentata, rimangono ancora tracce dei graffi che assumono una colorazione scura.

Analisi SEM pre trattamento

Le analisi al SEM sono state effettuate in due zone con caratteristiche morfologiche diverse. Il punto 1 corrisponde alla zona di alte luci del colletto, il punto 2 alla zona di basse luci del vestito nero.

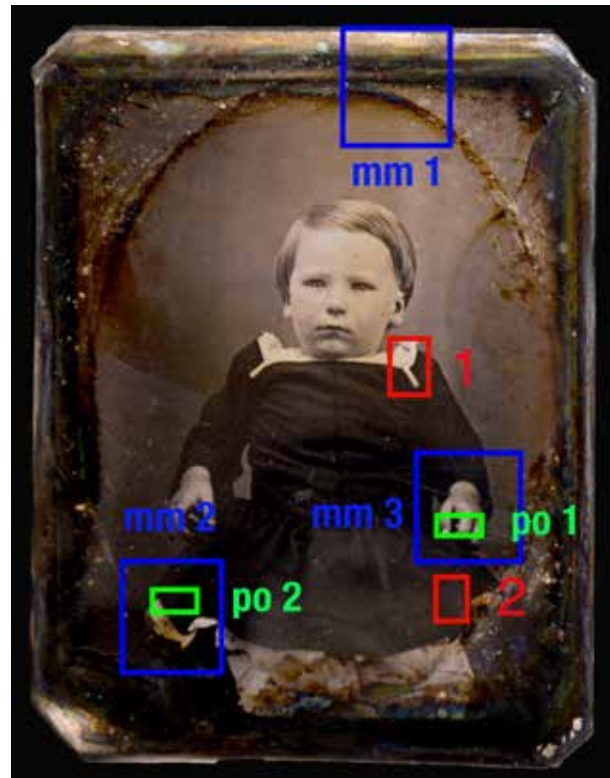


Figura 3.18: Punti di analisi su lastra A5.

Punto 1

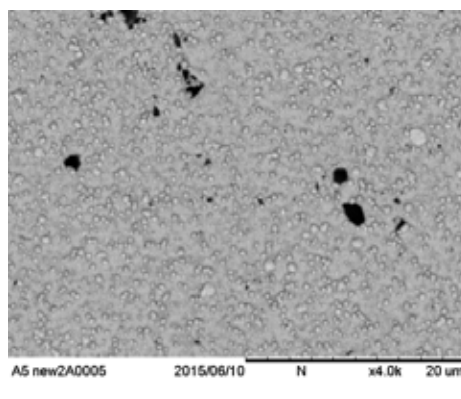


Figura 3.19: Immagine al SEM di zona di alte luci colletto, 4000x, scala 20 μm

L'immagine descrive la morfologia della zona di alte luci corrispondente al colletto del bambino ritratto sulla lastra. L'ingrandimento equivale a 4000x e la scala a 20 μm . Si noti la presenza di un'alta densità di particelle di forma sferica, la maggior parte di dimensioni di circa 0,1-1 μm ed alcune di diametro maggiore (circa 5 μm).

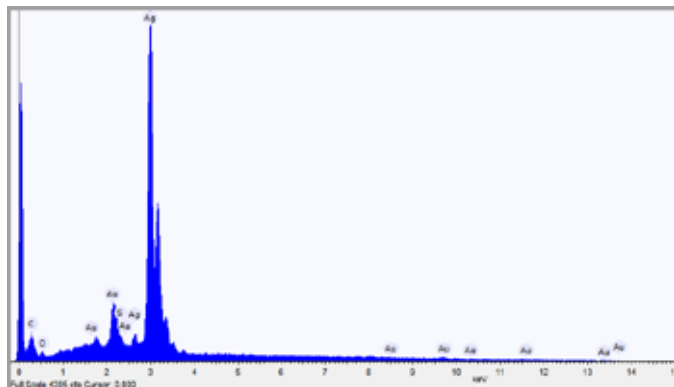


Figura 3.20: Spettro EDX generale di zona alte luci.

Elemento	% Atomica
Carbonio	18,54
Ossigeno	15,66
Argento	60,80
Oro	4,10
Zolfo	0,88

Tabella 3.26: % atomiche degli elementi riscontrati in zona alte luci, spettro generale.

Lo spettro dell'analisi elementare nella zona di alte luci registra la presenza di C, O, Ag, Au e S. Oltre all'argento si riscontra la presenza di Au in basse percentuali, 4,10%, che si ipotizza essere riconducibile al processo viraggio all'oro della lastra. Dato che non si riscontra presenza di Hg, si ipotizza quindi che questo sia stato sostituito dall'oro durante il processo di viraggio. Lo zolfo è presente in percentuale dello 0,88.

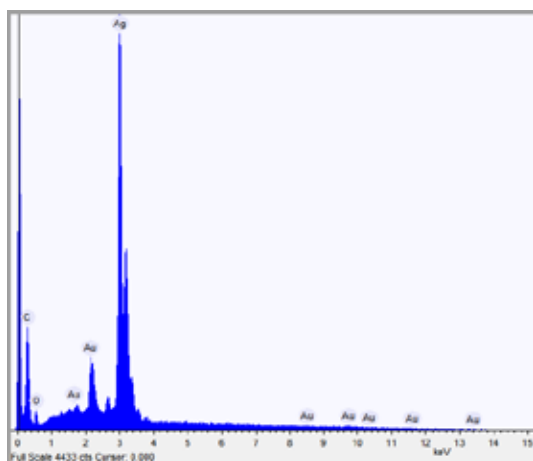


Figura 3.21: Spettro EDX analisi puntuale in particella di amalgama.

Elemento	% Atomica
Carbonio	49,87
Ossigeno	19,07
Argento	29,10
Oro	1,94

Tabella 3.27: % atomiche degli elementi riscontrati in zona alte luci, spettro puntuale.

Lo spettro riportato in figura descrive l'analisi puntuale all'interno di una particella di amalgama presente nelle alte luci. La percentuale dell'argento è diminuita rispetto al valore medio dello spettro di tutta l'area, perché in questo caso rivela solo l'argento presente nella singola particella ed esclude quello del fondo della lastra. Nello spettro sono inoltre presenti i picchi relativi a C e O con

percentuali rispettivamente di 49,87 e 19,07 forse riconducibili alla presenza di materiale organico. Si riscontrano anche picchi relativi alla presenza di Au, dato dal procedimento di viraggio.

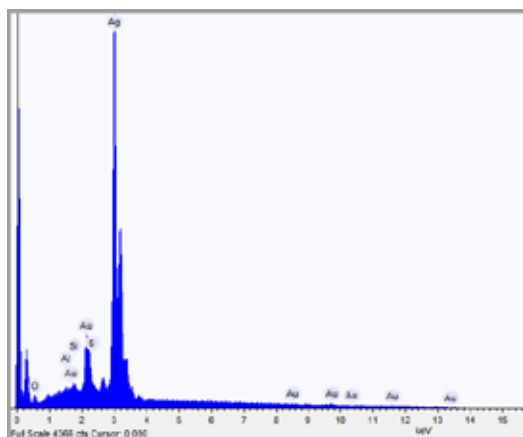


Figura 3.22: Spettro EDX di analisi puntuale in zona di alte luci all'interno di particella scura.

Elemento	% Atomica
Carbonio	49,87
Ossigeno	19,37
Argento	71,55
Oro	5,67
Zolfo	1,37
Silicio	1,27
Alluminio	0,75

Tabella 3.28: % atomiche degli elementi riscontrati in particella scura di alte luci, spettro puntuale.

Lo spettro in fig. 3.22 descrive l'analisi puntuale all'interno di una particella di tonalità scura nella zona di alte luci. Si riscontra la presenza oltre che di S, Ag, Au e O, di Si. Si ipotizza possa essere riconducibile alla presenza di materiale silicatico come prodotto di degrado del vetro del pacchetto.

Punto 2

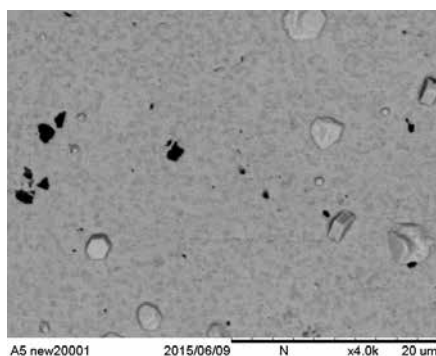


Figura 3.23: Immagine al SEM di zona di basse luci del vestito, 4000x, scala 20 μm.

L'immagine descrive la morfologia della zona di basse luci del vestito nero del bambino ritratto. L'ingrandimento corrisponde a 4000x e la scala a 20 μm. La dimensione e la densità delle particelle risultano nettamente diverse dalla zona di alte luci. Le particelle non hanno forma circolare ma irregolare, alcune sembrano avere aspetto esagonale, la densità risulta molto bassa. Il diametro in questo caso risulta maggiore rispetto alle alte luci, in un range di 5-10 μm. Si notano alcune particelle di tonalità più scura quindi a peso atomico più basso e di forma irregolare.

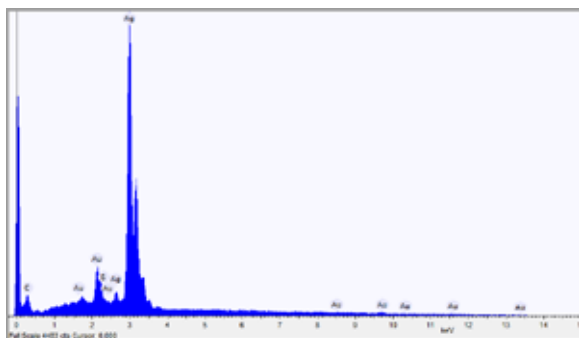


Figura 3.25: Spettro EDX di zona basse luci pre trattamento.

Elemento	% Atomica
Carbonio	15,98
Argento	77,36
Oro	5,47
Zolfo	1,18

Tabella 3.29: % atomiche degli elementi riscontrati in zona di basse luci, spettro generale.

Lo spettro descrive l'analisi elementare nella zona di basse luci. La percentuale di Ag risulta superiore rispetto alla zona di alte luci (60,80 alte luci e 77,36 basse luci).

Si ipotizza che la percentuale maggiore di Ag in questo caso sia data dal fatto che lo strumento esegue l'analisi su tutta l'area e quindi anche sulle zone dove non è presente amalgama ma solo Ag non esposto, tali zone risultano più estese nelle basse luci data la minor densità di particelle.

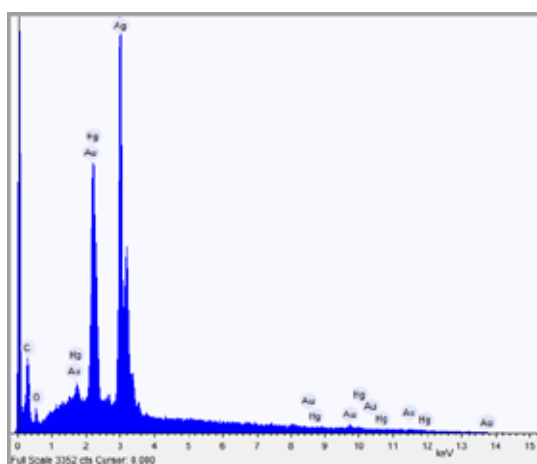


Figura 3.25: Spettro EDX di analisi puntuale in particella di zona di basse luci.

Elemento	% Atomica
Carbonio	41,39
Ossigeno	15,88
Argento	32,37
Oro	3,35
Mercurio	6,98

Tabella 3.30: % atomiche degli elementi riscontrati in zona di basse luci, spettro puntuale.

L'analisi puntuale all'interno di una particella evidenzia la presenza di Ag in alte percentuali, Au in basse e Hg. La presenza del mercurio in percentuali maggiori rispetto all'oro può essere riconducibile ad una non completa sostituzione di questo nella fase di viraggio all'oro. La presenza di C e O possono essere ricondotte a materiale organico sulla lastra.

Analisi SEM post trattamento
Punto 1

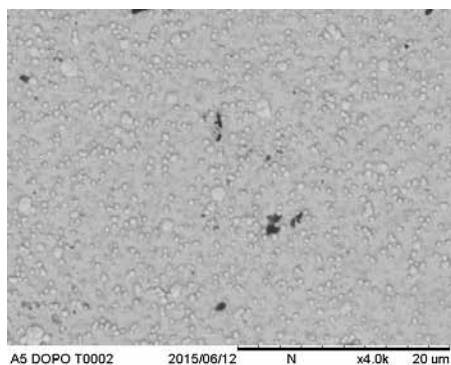


Figura 3.26: : Immagine al SEM di zona di alte luci colletto, 4000x, scala 20 µm, dopo trattamento con plasma.

L'immagine evidenzia la zona di alte luci del colletto del bambino ritratto sulla lastra. L'ingrandimento equivale a 4000x e la scala a 20 µm. Non si riscontrano variazioni morfologiche rispetto all'immagine della zona di alte luci non trattata.

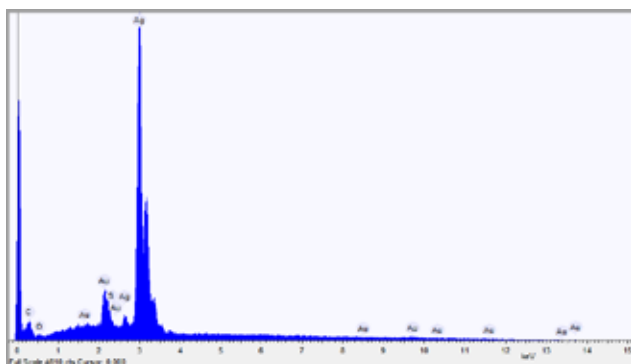


Figura 3.27: Spettro EDX generale zona di alte luci post trattamento.

Elemento	% Atmica
Carbonio	12,02
Ossigeno	4,66
Argento	77,35
Oro	5,09
Zolfo	0,86

Tabella 3.31: % atomiche degli elementi riscontrati in zona di alte luci, spettro generale.

Lo spettro EDX individua una composizione elementare non significativamente diversa da quella in tab. 3.26 (pre-trattamento).

Punto 2

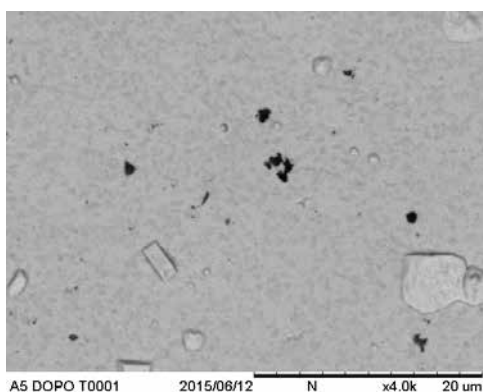


Figura 3.28: Immagine al SEM di zona basse luci del vestito, 4000x, scala 20 μm , dopo trattamento con plasma.

L'immagine descrive la morfologia della zona di basse luci in seguito al trattamento con plasma atmosferico. Anche qui non si notano sostanziali differenze nella morfologia rispetto all'immagine pre trattamento.

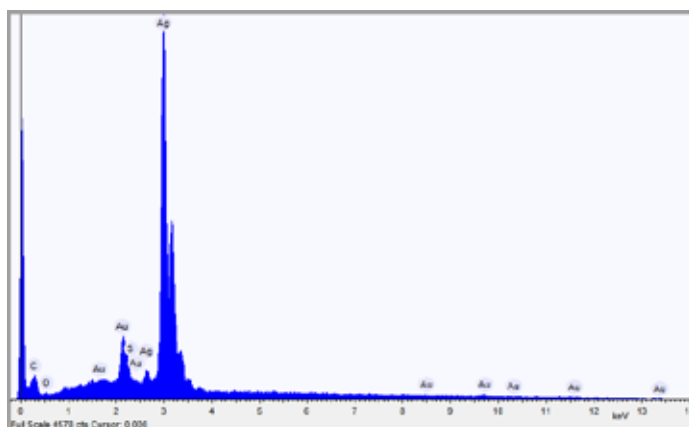


Figura 3.29: Spettro EDX generale di zona basse luci post trattamento.

Elemento	% Atomica
Carbonio	11,03
Ossigeno	3,92
Zolfo	0,57
Argento	78,88
Oro	5,58

Tabella 3.32: % atomiche degli elementi riscontrati in zona di basse luci, spettro generale.

L'analisi elementare della zona di basse luci evidenzia invece una diminuzione di percentuale di zolfo rispetto all'analisi pre ed un aumento della percentuale di argento. Il dato conferma come l'azione della pulitura al plasma abbia un effetto positivo, lo zolfo riscontrato sulle lastre può essere ricondotto o ad Ag_2S come prodotto di ossidazione dell'argento o a complessi di argento e tiourea formati in seguito ad un precedente trattamento di pulitura. Il plasma in modalità riducente permette di ridurre l'argento ad argento metallico e nel caso del solfuro d'argento di eliminare lo zolfo come H_2S . I valori di Ag risultano invece aumentare rispetto alla percentuale riscontrata nel pre trattamento, si passa da 77,36 a 78,88 %. L'aumento della percentuale di Ag e la diminuzione di quella dello S possono essere ricondotte alla riduzione di Ag contenuto nel solfuro d'argento ad argento metallico. Il trend è simile per quanto osservato per A2.

Profilometro ottico: confronto pre e post trattamento

Qui sotto si riportano i profili di confronto pre e post trattamento per le aree di alte luci individuate nel punto 1 figura 3.18 e nelle basse luci punto 2 figura 3.18.

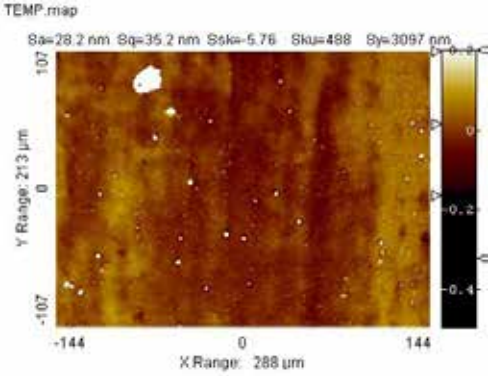
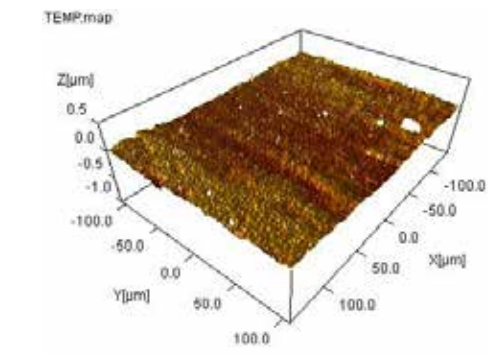
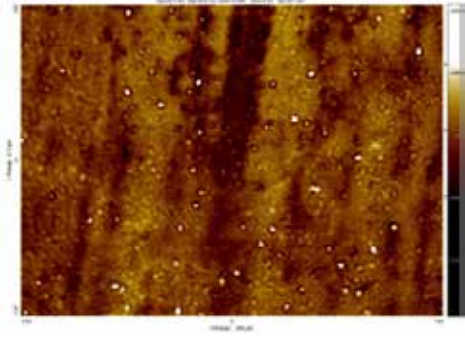
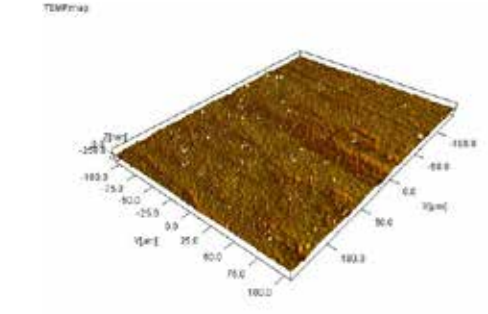
PRE	AREA DI ANALISI	MAPPA 3D DEL PROFILO SUPERFICIALE
ALTE LUCI MANO DE- STRA		
POST		

Tabella 3.33: Immagine 2d e mappatura 3D del profilo superficiale prima e dopo trattamento in zona alte luci.

S_a passa da un valore pre trattamento pari a 28,2 nm a 20,3 nm, con una variazione di 7,9 nm dopo il trattamento. Si ipotizza che la rugosità diminuisca in quanto si va ad attenuare lo spessore dello strato di ossidazione superficiale. Di conseguenza anche il parametro S_q che identifica la rugosità quadratica media presenta una diminuzione si passa da 35,2 nm a 26,6 nm. Il parametro S_{sk} risulta positivo come per A2.

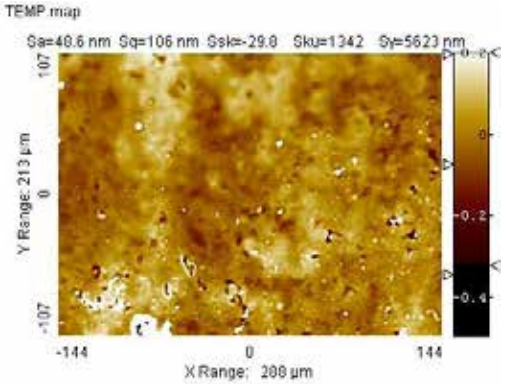
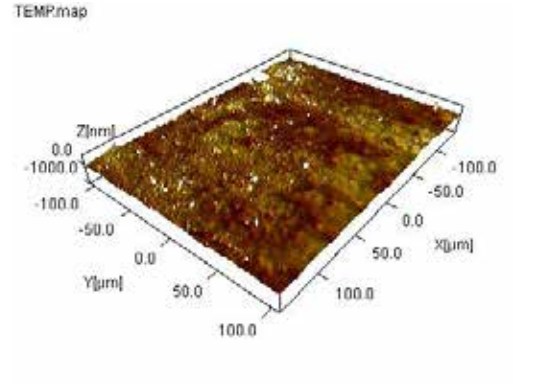
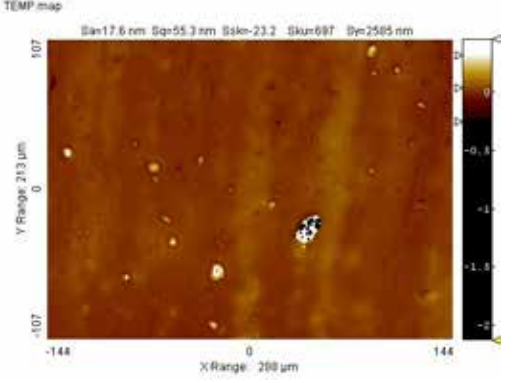
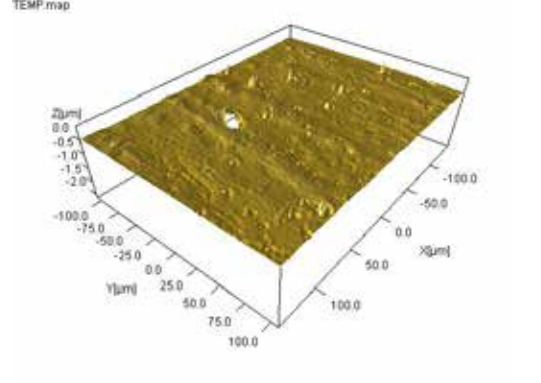
PRE	AREA DI ANALISI	MAPPA 3D DEL PROFILO SUPERFICIALE
BASSE LUCI VESTITO		
POST		
		

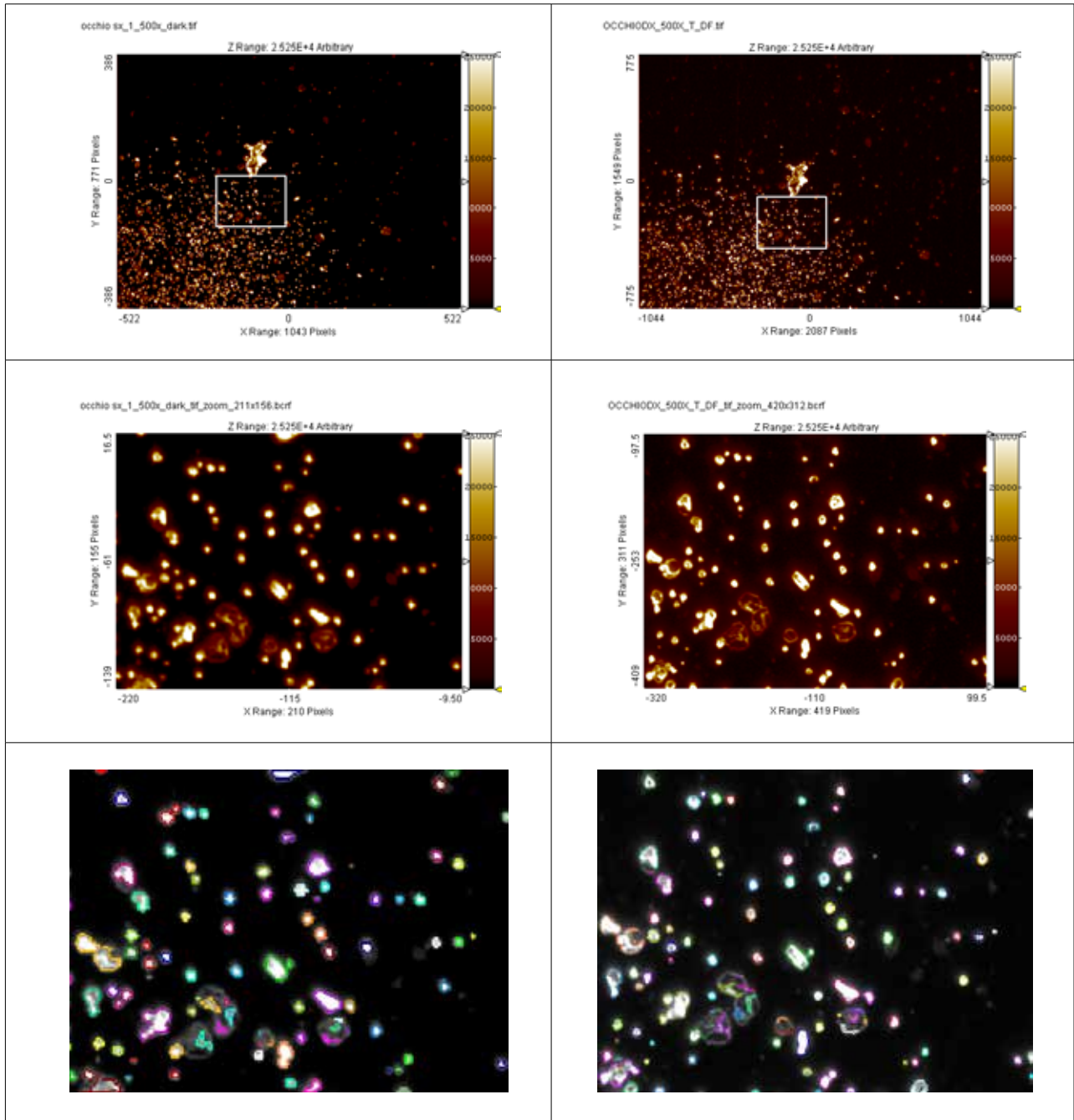
Tabella 3.34: Immagine 2d e mappatura 3D del profilo superficiale prima e dopo trattamento in zona basse luci.

Le analisi profilometriche per l'area delle basse luci sono riportate in figura 3.18. La zona analizzata è localizzata in basso a destra nella zona del vestito nero. Il parametro S_a passa da 48,6 nm a 17,6 nm con una variazione di 31 nm. Si ipotizza che un valore alto di partenza possa essere ricollegato alle numerose macchie di ossidazione presenti nella zona del vestito nero. Il plasma ha attenuato in maniera incisiva gli strati di ossidazione presenti. Le zone di alte luci invece non presentano una variazione così alta di rugosità, in quanto non presentavano particolare degrado. Anche il parametro S_q risulta diminuito, si passa da 106 a 55,3 nm. Il valore di S_{sk} risulta positivo per entrambe le analisi, evidenzia quindi come vi sia una superficie prevalentemente costituita da picchi.

Analisi statistica della quantità di particelle con software SPIP

L'analisi viene effettuata al fine di verificare che non vi sia una variazione quantitativa di particelle di amalgama prima e dopo i trattamenti con plasma atmosferico, quindi di dimostrare che la tecnica non vada ad intaccare il substrato dell'immagine causandone la perdita di particelle. La zona analizzata in questo caso si trova nelle alte luci, localizzata ai bordi dell'occhio destro. Non si è

potuto analizzare l'immagine intera perché le foto prima e dopo i trattamenti presentano diversi piani di messa a fuoco. Si è deciso quindi di selezionare un'area centrale di uguale grandezza e posizione che possa essere rappresentativa di tutta l'immagine e di fare la conta delle particelle attraverso l'utilizzo di un software apposito SPIP.



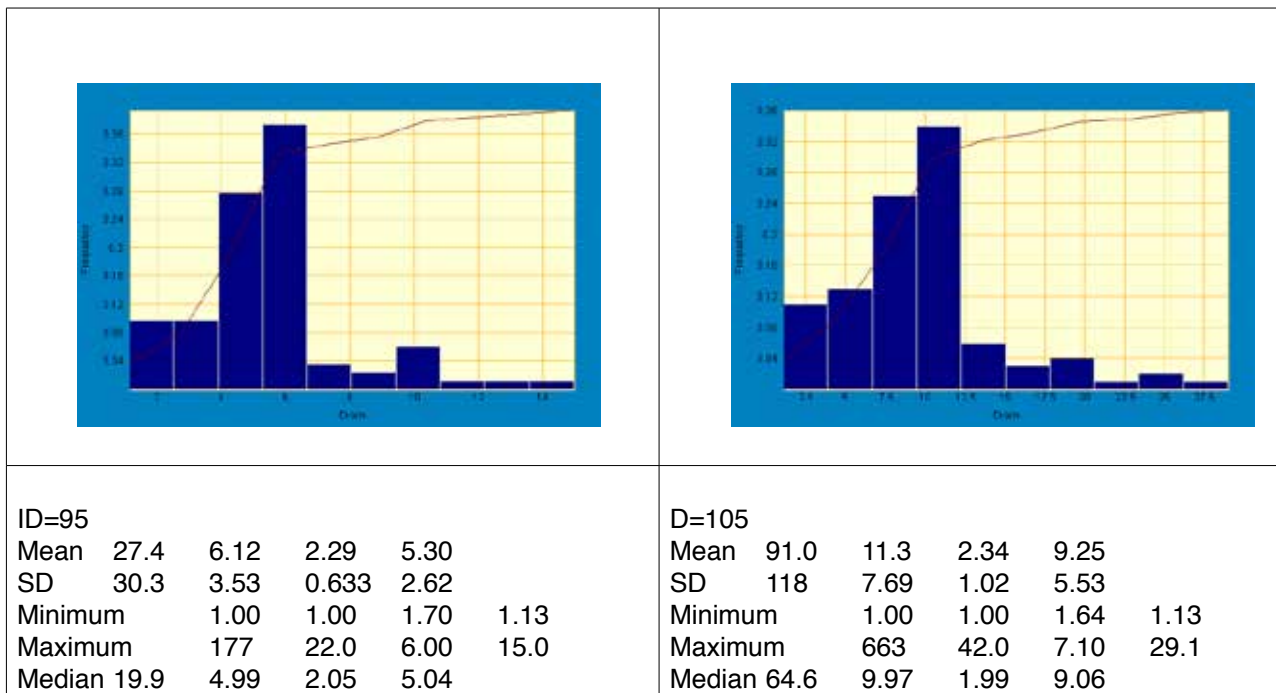


Tabella 3.35: Analisi statistica con software “Spip” di zona alte luci, ingrandimento 500x.

I dati riportano come non vi sia una sostanziale variazione di particelle prima e dopo i trattamenti, da 95 a 105. Il valore risulta essere basso e non significativo per affermare che vi sia una asportazione di materiale in seguito a pulitura. Anche il diametro delle particelle non presenta variazioni significative prima e dopo trattamento.

Foto macro e UV dopo il trattamento

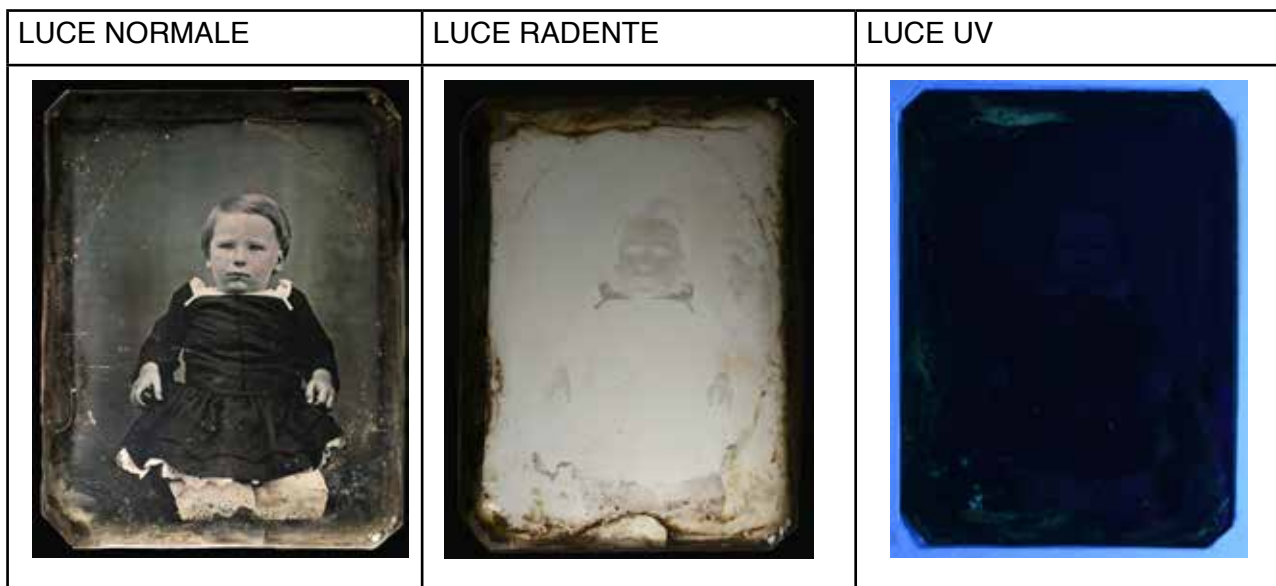


Tabella 3.36: Immagini in luce normale, radente e UV del dagherrotypo A5 dopo trattamento.

Le immagini descrivono la lastra A5 dopo trattamento con plasma atmosferico. Dalla foto in luce

normale si nota come questo abbia avuto un'azione efficace, le zone dei bordi che presentavano macchie di ossidazione molto spesse e iridescenti risultano ora attenuate. Le macchie centrali, probabilmente riconducibili al fenomeno di solforazione sono ancora presenti sul manufatto anche se attenuate dal trattamento. L'immagine in luce UV indica come le macchie fluorescenti risultino anch'esse attenuate soprattutto nella parte destra della lastra. Si nota come ne rimanga traccia sulla parte sinistra superiore e inferiore. Complessivamente la lettura dell'immagine risulta migliorata, la parte inferiore corrispondente al vestito del bambino risulta meglio definita, le macchie di ossidazione iridescenti che si sovrapponevano al vestito ora non sono più visibili. Le analisi al SEM prima e dopo trattamento confermano come questo abbia svolto un'azione di rimozione del degrado sulle zone di confine della lastra dove già da una prima analisi visiva si riscontrava una elevata quantità di macchie di ossidazione. La diminuzione di percentuale atomica di zolfo nelle zone laterali conferma quanto detto. Non si riscontra una variazione di percentuale atomica di zolfo nelle zone di alte luci, dove è visivamente presente un minor degrado. Le analisi al profilometro ottico confermano come vi sia una variazione di rugosità con un effetto più marcato sulle basse luci: tali zone sono infatti più degradate ed il trattamento con plasma si riflette in una diminuzione dello spessore dello strato degradato. Infine il software SPIP conferma come non vi sia una sostanziale variazione di quantità di particelle prima e dopo trattamento.

3.3 TRATTAMENTO CON PLASMA ATMOSFERICO SU LASTRA A3

Foto macro: luce visibile, radente e UV

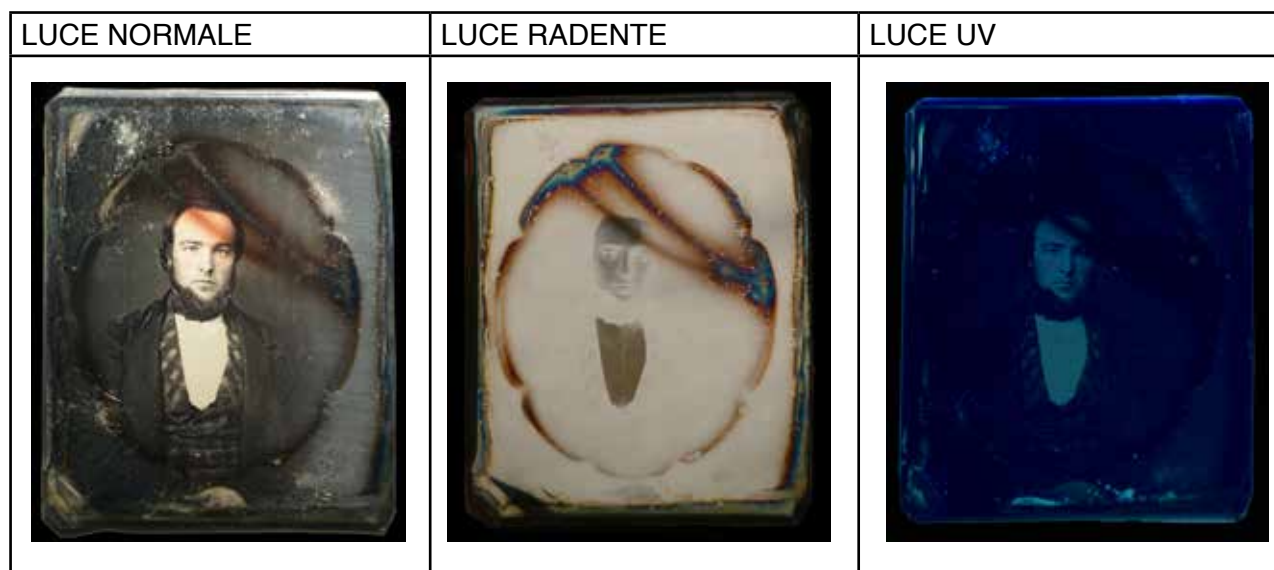


Tabella 3.37: Immagine in luce normale, radente e UV dagherrotypo A3.

La lastra A3 presenta un degrado localizzato soprattutto nella zona dei bordi della lastra e nella zona di contatto con il *mat*. Si notano alterazioni di tipo fisico, sono presenti numerosi graffi sulla lastra e sono inoltre visibili dall'immagine in luce normale le linee di lucidatura orizzontali. Oltre a queste si nota, in angolo in basso a sinistra, una zona di curvatura della lastra causata dalle fasi di manipolazione di questa durante la lucidatura. L'immagine in luce radente permette una rapida visualizzazione delle macchie di ossidazione. Queste sono localizzate in due punti, le prime corrono lungo il bordo di taglio della lastra e presentano una colorazione iridescente. La seconda macchia si trova nella zona di contatto con il *mat* e assume la forma della finestra. Nella zona superiore della macchia si nota una biforcazione che si espande sul viso del soggetto ritratto. Si ipotizza che sia stata causata da una rottura del vetro, e che in quel punto si sia creata una macchia di ossidazione. La colorazione risulta sui toni del marrone per la macchia centrale e di tonalità azzurro-giallo per quanto riguarda la biforcazione superiore. L'immagine in luce UV evidenzia la presenza di alcune zone fluorescenti localizzate nella parte inferiore e laterale sinistra. Vi sono inoltre numerosi depositi superficiali di natura polverosa.

Trattamento con plasma atmosferico

Il trattamento con plasma atmosferico viene effettuato su tutta la lastra al fine di ridurre o eliminare la macchia di ossidazione presente che ne rende difficile la lettura. Si utilizza la griglia in Mylar utilizzata per il dagherrotypo A2, date le stesse dimensioni delle due lastre. La griglia viene utilizzata per delimitare le zone in cui si effettuano le fotografie con microscopio metallografico prima e dopo trattamento. Il trattamento con plasma atmosferico viene effettuato sull'intera lastra prediligendo le

zone di ossidazione.

Zone di trattamento con plasma atmosferico

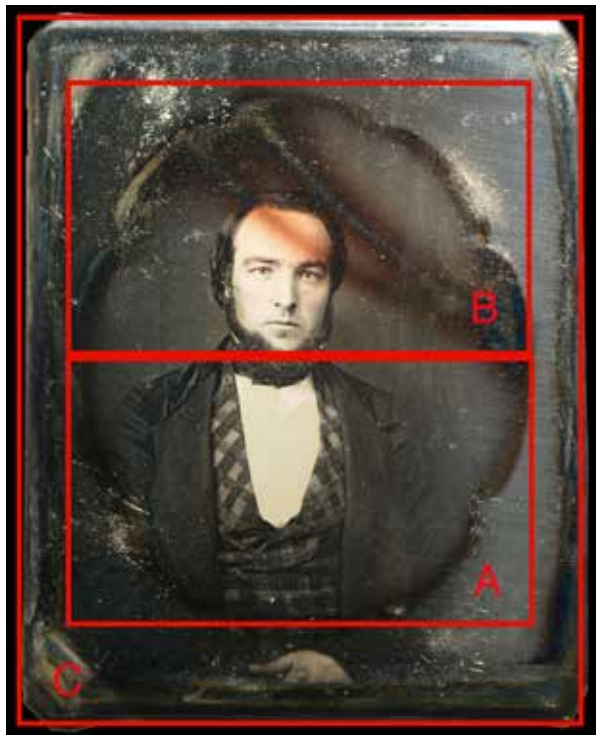


Figura 3.30: Zone di trattamento con plasma atmosferico su lastra A3.

Tassello A

tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
A	40	70	0,4	30	5

Tabella 3.38: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su zona A.

Tassello B

tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
B	40	70	0,4	60	5

Tabella 3.39: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su zona B.

Tassello C

tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
C	30	70	0,4	120	5

Tabella 3.40: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su zona C.

Il trattamento con plasma atmosferico viene eseguito partendo dalla zona centrale, si effettua il

tassello A, ossia la metà più bassa della macchia ovale di ossidazione. Visto lo spessore ridotto dello strato si decide di abbassare la percentuale di alta tensione a 70 invece che 80. Il trattamento viene eseguito per 30 secondi solo sulla zona di ossidazione come illustrato in fig. 3.31. Dall'immagine si nota come il passaggio della piuma lasci una più alta rifrangenza nella zona trattata rispetto alle zone non trattate. Il secondo trattamento si esegue sulla zona superiore dell'ovale in questo caso vista la maggior ampiezza della macchia si aumenta il tempo di trattamento a 60 secondi. Infine, visto che il passaggio del plasma sulla lastra nei punti di ossidazione lascia visivamente una differenza notevole tra la zona trattata e non, si decide di eseguire un trattamento a potenza minore anche sul resto della lastra. In questo caso si abbassa la radiofrequenza a 30 W visto il minor grado di ossidazione delle zone non trattate. Il plasma, quindi, viene passato per 120 secondi su tutta la lastra al fine di uniformarla.

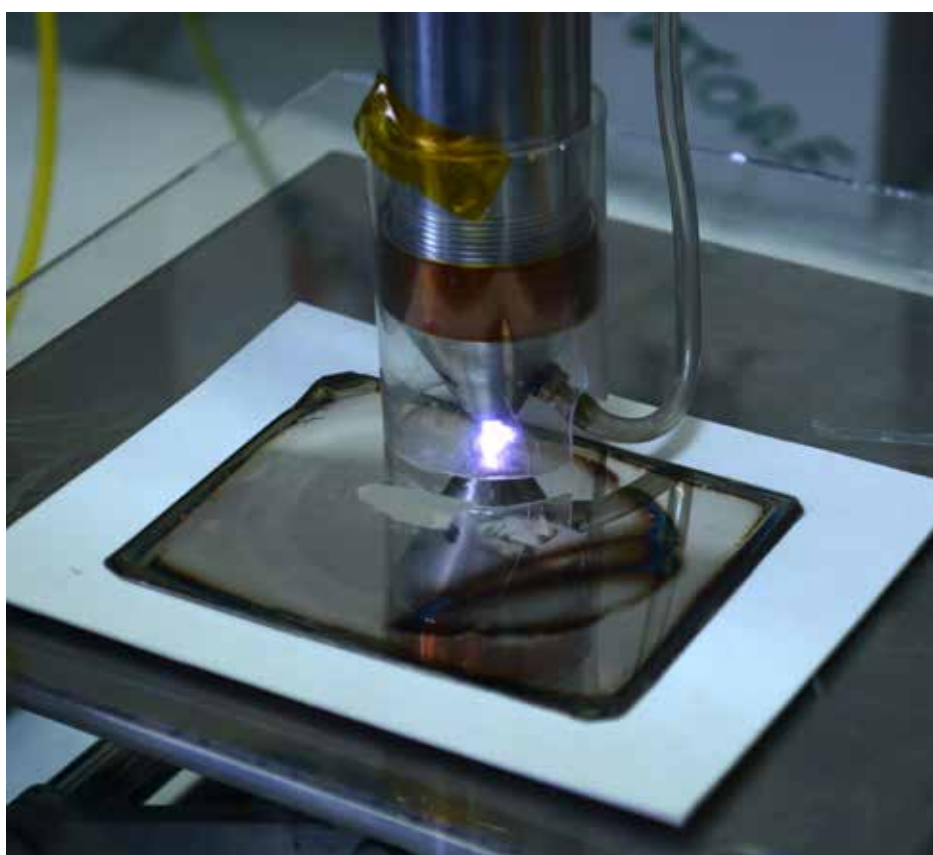


Figura 3.31: Trattamento con plasma atmosferico di tassello A inferiore. Si nota nella parte inferiore della lastra il segno lasciato dall'azione di riduzione del plasma. La zona trattata ha una rifrangenza maggiore rispetto alla zona non trattata.

Microscopio metallografico

Le foto acquisite con microscopio metallografico ci permettono di monitorare da un punto di vista visivo l'azione del plasma sulla lastra. In fig. 3.32 si riportano in blu i punti di acquisizione delle immagini mediante microscopio metallografico.



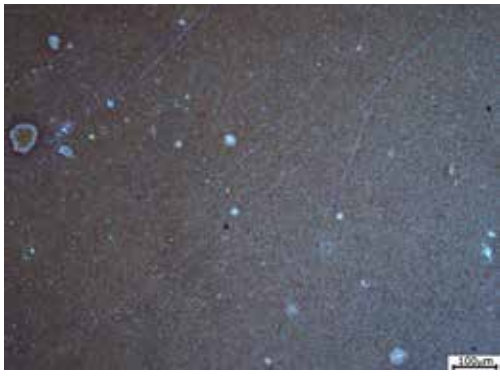

	PRE	POST
FRONTE		
100x BRIGHT FIELD		
100x DARK FIELD		

Tabella 3.41: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A3, la zona considerata si trova della fronte del soggetto ritratto in una zona di sovrapposizione con la macchia di ossidazione, gli ingrandimenti sono a 100x, a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Le immagini evidenziano la zona della fronte del soggetto ritratto nel punto di sovrapposizione con la macchia di ossidazione. Le immagini pre trattamento descrivono una zona che evidenzia la presenza di amalgama e pigmento di colore rosso. Si notano alcuni strisci di colorazione marrone e delle macchie di natura sconosciuta di colore bianco. Le immagini post trattamento evidenziano come la zona sia più omogenea, le macchie bianche non sono più visibili e gli strisci risultano attenuati. La tonalità generale dell'immagine risulta più chiara a riprova del fatto che il plasma abbia agito sulla lastra.


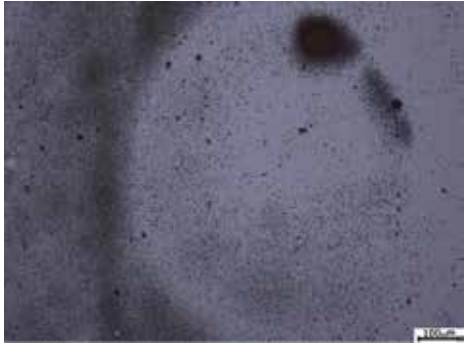




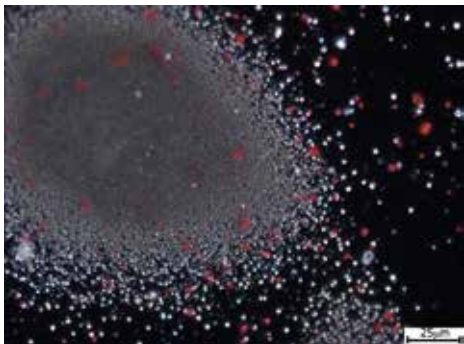
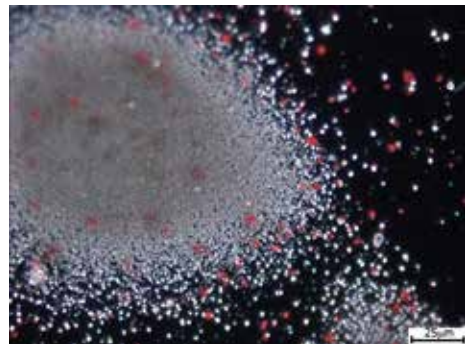
OCCHIO DESTRO	PRE	POST
100x <i>BRIGHT FIELD</i>		
100 x <i>DARK FIELD</i>		
500x <i>BRIGHT FIELD</i>		
500X <i>DARK FIELD</i>		

Tabella 3.42: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A3, la zona considerata si trova nell'occhio destro, gli ingrandimenti sono a 100x e 500x, a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Le immagini descrivono la zona dell'occhio destro del soggetto ritratto, sono state acquisite secondo due ingrandimenti, a 100x e 500x. Come ben visibile negli ingrandimenti 500x, nelle foto pre trattamento si nota la presenza in contemporanea sia dell'amalgama che del pigmento rosso. Vi sono alcuni strisci ad orientamento verticale visibili nella foto a 100 x in modalità *dark field*. Nelle immagini pre trattamento si nota una tendenza dell'immagine a toni del grigio scuro. La zona non presenta degrado visibile, le foto post trattamento descrivono come vi sia attenuazione dei toni dell'amalgama verso il grigio chiaro.


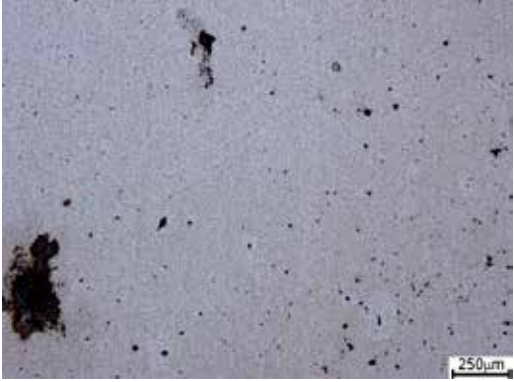
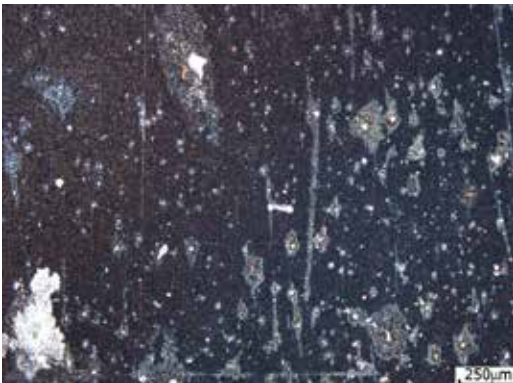

OSSIDA-ZIONE	PRE	POST
100x <i>BRIGHT FIELD</i>		
100x <i>DARK FIELD</i>		

Tabella 3.43: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A3, la zona considerata si trova nella zona di ossidazione centrale come indicato in fig.3 , gli ingrandimenti sono a 100x, a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Le immagini descrivono la zona della macchia di ossidazione centrale sulla lastra come indicato in fig. 3.32. Nelle immagini pre trattamento si nota uno strato di ossidazione di colorazione marrone, lo strato presenta però delle isole più chiare che sembrerebbero non presentare ossidazione e dove è bene visibile l'amalgama sottostante. Al centro delle zone chiare si nota la presenza di un materiale di natura sconosciuta di colorazione tendente al nero. Le immagini post trattamento evidenziano come vi sia stata una completa rimozione dello strato di ossidazione di colorazione marrone, infatti, la zona presenta la classica tonalità del fondo argenteo dove è bene visibile l'amalgama.

Il trattamento non sembra però essere stato efficace nel rimuovere i depositi neri di natura sconosciuta che sono ancora visibili sulla lastra. Le immagini post trattamento in modalità *dark field* mettono in luce come questi depositi abbiano forma cristallina.

Analisi SEM-EDX pre trattamento

Le analisi al SEM vengono effettuate in tre zone con differenti caratteristiche morfologiche. Il primo punto analizzato è la zona di alte luci della camicia, il secondo le basse luci della barba del soggetto ritratto e come ultimo si analizza la guancia al fine di verificare l'ipotesi della presenza di un pigmento (visibile ad occhio nudo).

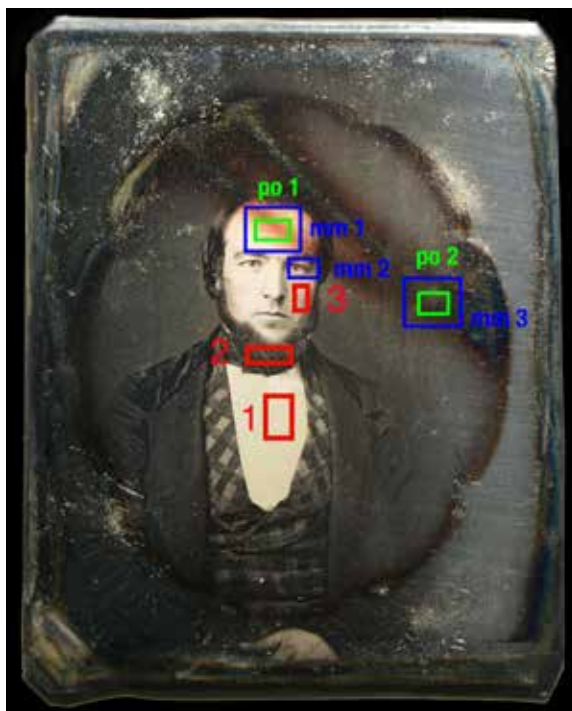


Figura 3.32: Punti di analisi su lastra A3.

Punto 1

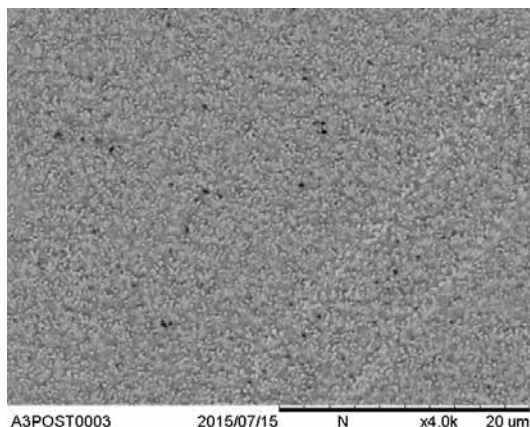


Figura 3.33: Immagine al SEM di zona alte luci localizzata in punto 1 fig. 32

L'immagine evidenzia la zona di alte luci del soggetto localizzata nel punto 1 fig. 3.32. La densità di particelle risulta elevata e queste presentano una forma sferica. Il diametro si ipotizza sia compreso in un *range* da 0,1-1 μm . Vista la tonalità di grigio chiara delle particelle, si ipotizza abbiano alto peso atomico. Si notano alcune particelle di tonalità più scura a più basso peso atomico.

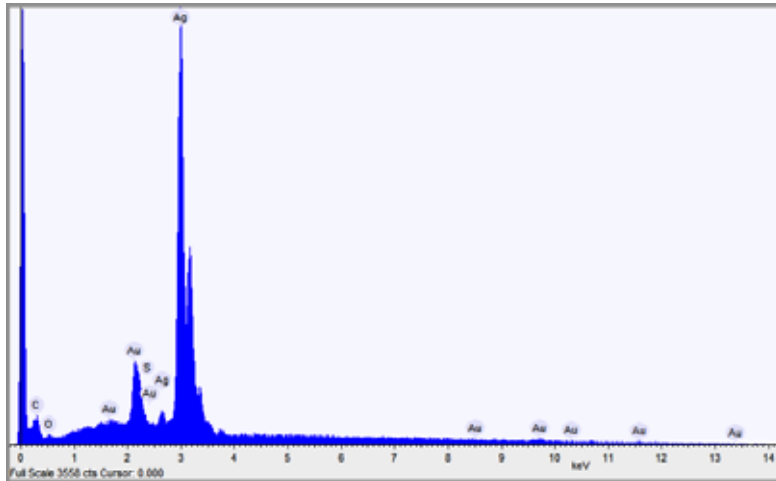


Figura 3.34: Spettro EDX generale di zona alte luci (punto 1) .

Elemento	% Atomica
Carbonio	12,18
Ossigeno	5,44
Argento	76,35
Oro	6,01
Zolfo	0,50

Tabella 3.44: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi viene effettuata nella zona di alte luci della camicia del soggetto ritratto. Nello spettro si riscontra la presenza di C, O, Ag, Au, S. Non si riscontra la presenza di Hg, si ipotizza che il processo di viraggio all'oro abbia sostituito completamente il mercurio.

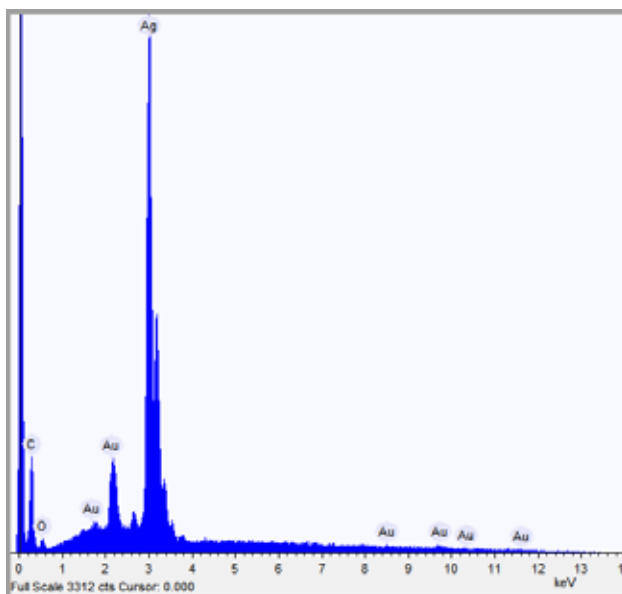


Figura 3.35: Spettro EDX puntuale all'interno di particella in alte luci (punto 1).

Elemento	% Atomica
Carbonio	48.99
Ossigeno	12.07
Argento	36.41
Oro	2.52

Tabella 3.45: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

Lo spettro puntuale all'interno della singola particella rileva una quantità di argento pari al 36.41%, che è minore rispetto alla percentuale dell'argento nello spettro generale delle alte luci (76,35 %). Si ipotizza che la diminuzione sia legata al fatto che in questo caso lo strumento rivela solo l'argento presente nella singola particella ed esclude quello del fondo della lastra. In entrambe le analisi non si riscontra la presenza di zolfo.

Punto 2a

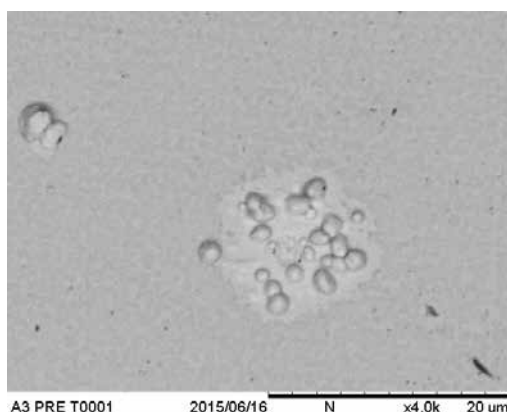


Figura 3.31: Immagine al SEM di zona basse luci localizzata nel punto 2, figura 4, ingrandimento 4000x.

L'immagine evidenzia la zona di basse luci della barba del soggetto ritratto. La densità di particelle risulta bassa. Il diametro risulta maggiore rispetto la zona di alte luci di circa 2-4 µm. La forma è irregolare e non più sferica. Si nota un agglomerato di particelle nella zona centrale.

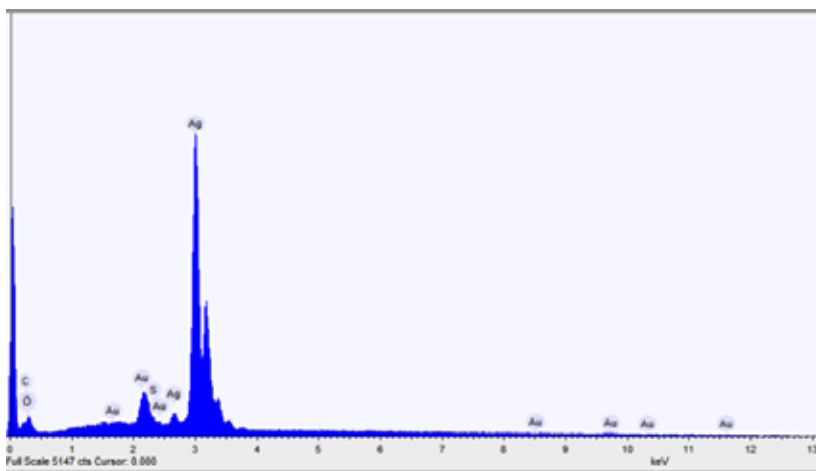


Figura 3.37: Spettro EDX generale in zona alte luci (punto 2a).

Elemento	% Atomica
Carbonio	12,92
Argento	81,24
Oro	4,91
Ossigeno	1,97
Zolfo	0,91

Tabella 3.46: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

La percentuale di Ag risulta superiore rispetto alla zona di alte luci (81,24% vs 76,35%). Si ipotizza ciò che sia causato dal fatto che lo strumento esegue l'analisi su tutta l'area mediando i valori di argento in una zona meno densa di particelle e quindi più ricca di Ag non esposto. La percentuale di Au tende a diminuire rispetto alla zona di alte luci (6,01% vs 4,01%), in questo caso infatti la zona presenta meno particelle nella stessa area. Si nota invece una bassa percentuale di S (0,91), forse riconducibile o alla presenza di Ag_2S come prodotto di degrado della lastra o alla formazione di complessi argento-tiourea in seguito a pulitura.

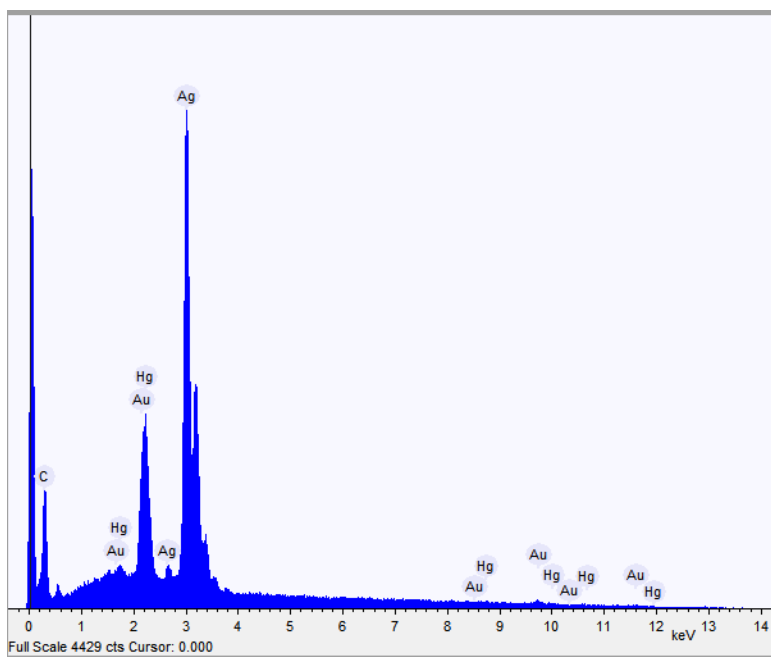


Figura 3.38: Spettro EDX puntuale all'interno di particella in basse luci (punto 2a).

Elemento	% Atomica
Carbonio	51,78
Argento	26,16
Oro	3,42
Mercurio	2,59

Tabella 3.46: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi puntuale all'interno di una particella nell'agglomerato di amalgama nella zona di basse luci rivela oltre che Ag e Au anche la presenza di Hg in percentuali di 2,59. Si ipotizza che in questo caso il processo di viraggio non abbia sostituito completamente l'Hg presente nell'amalgama.

Punto 2b

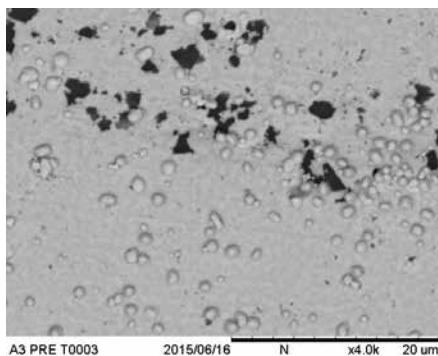


Figura 3.39: Immagine al SEM di zona basse luci punto 2 figura 4.

L'immagine evidenzia la zona di basse luci. Si nota come vi sia una densità di particelle intermedia tra l'immagine del punto 2a e l'immagine del punto 1 con forma è irregolare. Si notano delle particelle di tonalità scura quindi con peso atomico basso e forma irregolare.

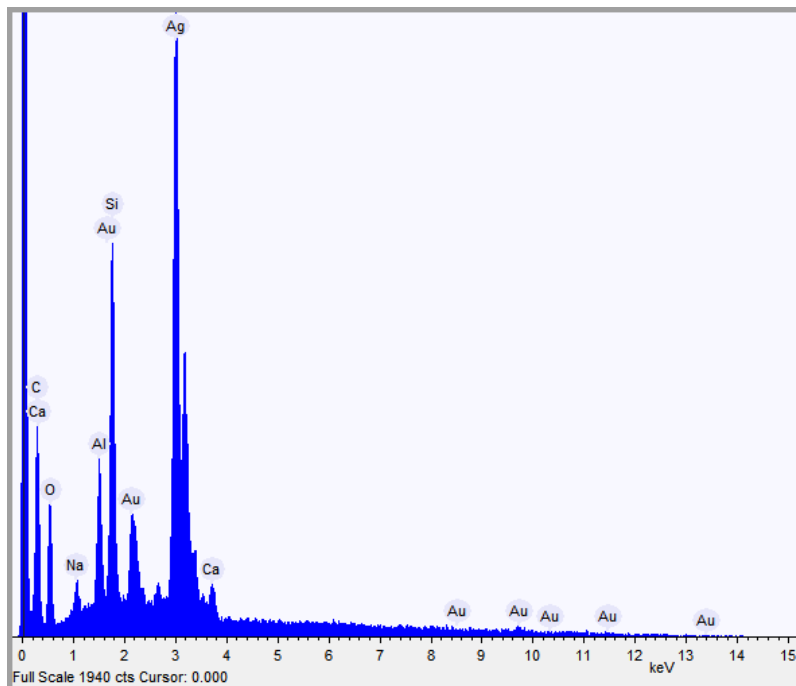


Figura 3.40: Spettro EDX puntuale all'interno di particella di tonalità scura in basse luci (punto 2b).

Elementi	% Atomica
Carbonio	40,79
Ossigeno	35,96
Argento	10,78
Oro	0,88
Sodio	1,17
Alluminio	2,79
Silicio	6,78
Calcio	0,81

Tabella 3.48: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi puntuale viene effettuata all'interno di una particella di tonalità scura nel punto 2b. Lo spettro in questo caso rivela la presenza, oltre che degli elementi costituenti un dagherrotipo, anche di Na, Al, Si, Ca. Vista l'alta percentuale di Si, pari a 6,78%, si ipotizza che le particelle analizzate possano essere riconducibili a prodotti di degrado del vetro. Quando si esaminano dagherrotipi conservati in condizioni di alta umidità si possono notare piccole gocce di liquido sull'interno del vetro protettivo, fenomeno chiamato '*weeping glass*' e frequentemente sono visibili anche delle più piccole gocce depositate sulla superficie della lastra. Cristalli o piccole gocce generalmente sono composti da sodio o potassio con piccole quantità di zolfo, e calcio. (Barger M.S.,1989)

Punto 3

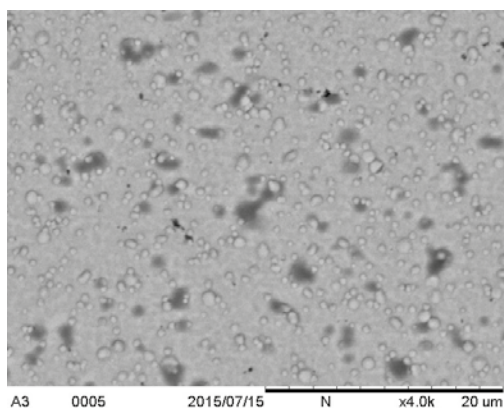


Figura 3.41: Immagine al SEM di zona alte luci punto 3 fig. 4.

L'immagine evidenzia la zona della guancia destra dove si vede la presenza di una velatura di pigmento. La forma delle particelle risulta sferica per le più piccole e irregolare per le più grandi. Si notano delle particelle di forma irregolare a tonalità più scura forse costituenti il pigmento.

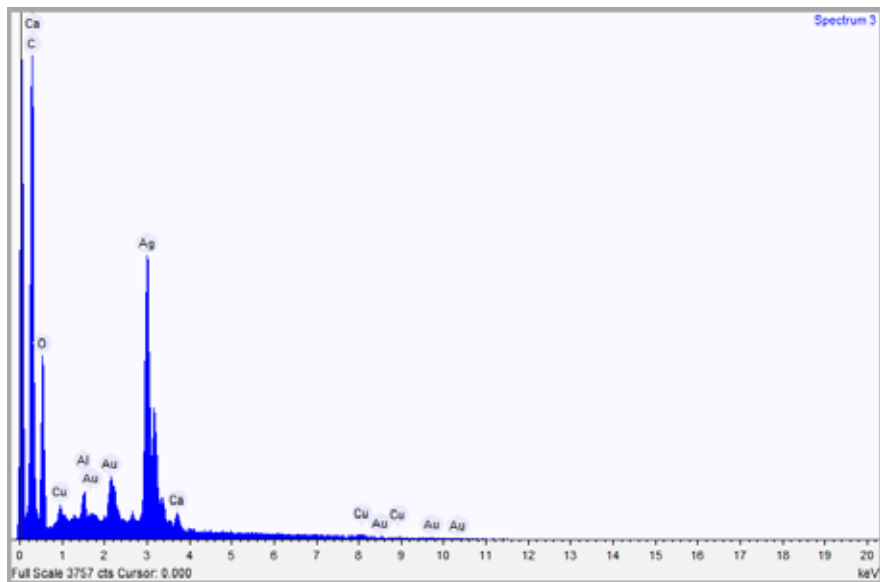


Figura 3.42: Spettro EDX puntuale all'interno di particella di tonalità scura in basse luci (punto 3).

Elementi	% Atomica
Carbonio	57.85
Ossigeno	36.36
Argento	4,18
Oro	0,31
Alluminio	0.45
Calcio	0.35
Rame	0.47

Tabella 3.49: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi puntuale sulla particella di tonalità scura presente nella zona della guancia, probabilmente un pigmento, evidenzia la presenza degli elementi elencati in tab. 3.49. Nell'analisi si riscontrano

percentuali di C e O di 57,85% e 36,36%. In questo caso si deduce che la particella sia costituita principalmente da materiale organico. La mappatura degli elementi evidenzia come questi due siano distribuiti nelle zone con particelle a tonalità scura. La letteratura inerente ai pigmenti utilizzati in dagherrotipia descrive come sia frequente l'utilizzo di pigmenti a base di sali di alluminio e calcio dell'acido carminico. Essendo la formula bruta dell'acido carminico $C_{22}H_{20}O_{13}$ si deduce che il rapporto C:O dovrebbe essere di 1,7, valore molto vicino a quello riscontrato nell'analisi che evidenzia un rapporto di C:O di 1,6. Si riscontrano inoltre picchi relativi a calcio e alluminio in basse percentuali rispettivamente di 0,35% e 0,45%. L'ipotesi della presenza di questo tipo di pigmento può essere avvalorata solo mediante un'analisi specifica.

Analisi SEM post trattamento

Punto 1

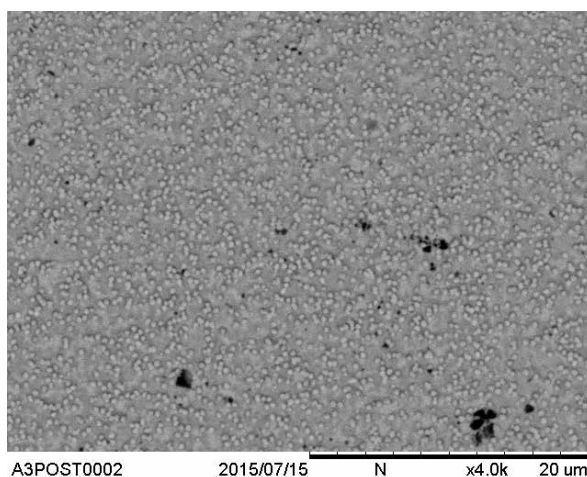


Figura 3.43: Immagine al SEM di zona alte luci post trattamento, punto 1 fig. 3.32.

Immagine con ingrandimento 4000x e scala 20 μm di zona alte luci della camicia del soggetto ritratto dopo trattamento. Non si riscontrano variazioni morfologiche rispetto all'immagine del punto 1 in fig. 3.33.

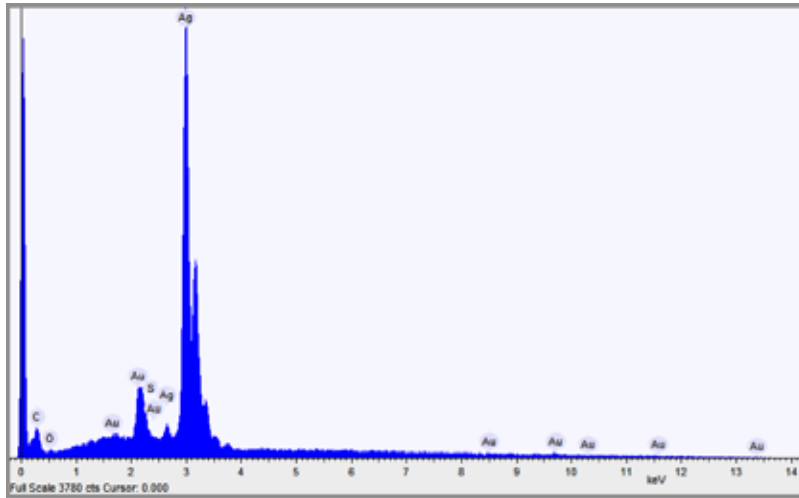


Figura 3.44: Spettro EDX generale di zona alte luci (punto 1) post trattamento.

Elementi	% Atomica
Carbonio	14,76
Ossigeno	5,30
Argento	75,22
Oro	5,43
Zolfo	0,33

Tabella 3.50: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

I dati riscontrati evidenziano una diminuzione della percentuale atomica di zolfo nell'analisi post trattamento rispetto alla percentuale presente nelle alte luci prima del trattamento. Le percentuali atomiche degli altri elementi riscontrati non sembrano variare significativamente.

Punto 2

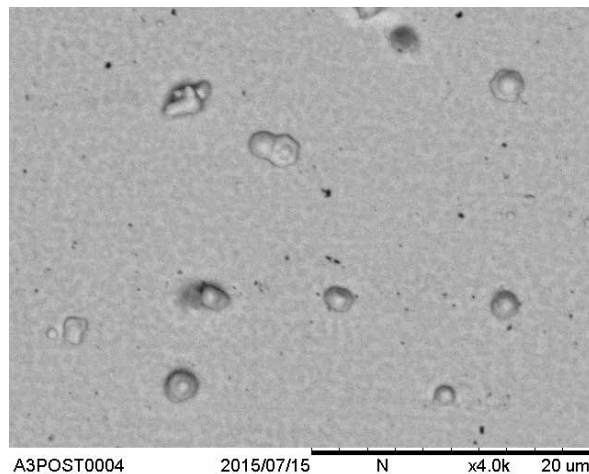


Figura 3.2: Immagine al SEM di zona basse luci, punto 2 figura 32.

Immagine con ingrandimento 4000x e scala 20 μm di zona basse luci della barba del soggetto ritratto. Non si riscontrano variazioni morfologiche rispetto all'immagine nel punto 2b in figura 3.36.

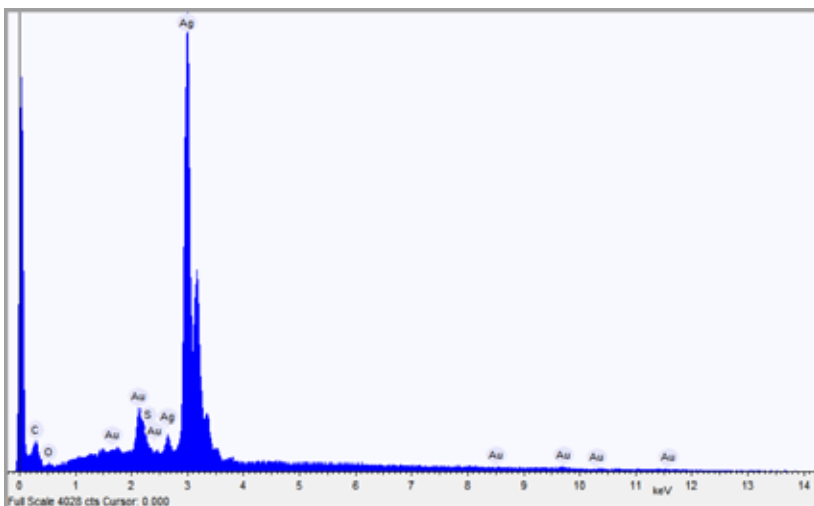


Figura 3.46: Spettro EDX generale di zona basse luci (punto 2) post trattamento.

% Atomica	
Carbonio	14,41
Ossigeno	1,53
Argento	78,69
Oro	4,58
Zolfo	0,77

Tabella 3.51: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

Lo spettro evidenzia una percentuale di zolfo inferiore rispetto alla zona di basse luci pre trattamento, si passa da 0,91 a 0,77, il dato potrebbe confermare l'azione riducente del plasma che permette di ridurre l'argento sotto forma di solfuro d'argento ad Ag^0 e il solfuro viene liberato sotto forma di H_2S .

Profilometro ottico: confronto pre e post trattamento

Attraverso l'analisi con profilometro ottico si riesce a determinare le possibili variazioni di rugosità sulla superficie del campione A3. Si sono scelte due zone di intervento, la prima in un punto di alte luci sulla fronte e la seconda in un punto di basse luci nella zona dello sfondo dove era presente la macchia di ossidazione come descritto in figura 32 (zone in verde). Qui sotto si riportano le tabelle di confronto pre e post trattamento comprensive di immagine 2D e mappa 3D del profilo superficiale.

PRE	AREA DI ANALISI	MAPPA 3D DEL PROFILO SUPERFICIALE
ALTE LUCI FRONTE		

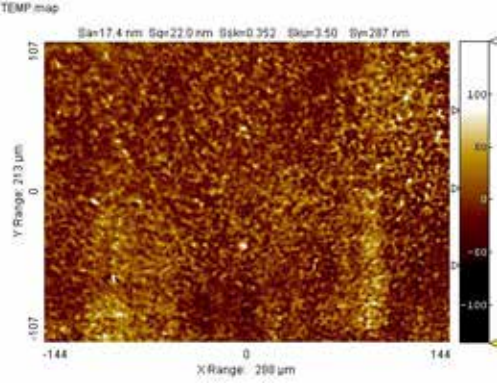
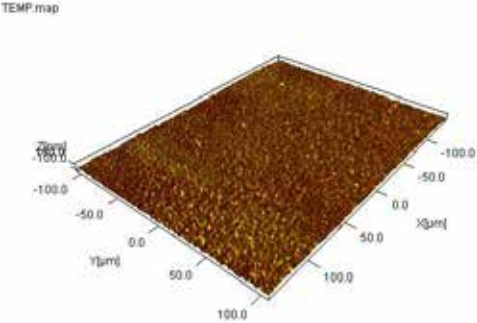
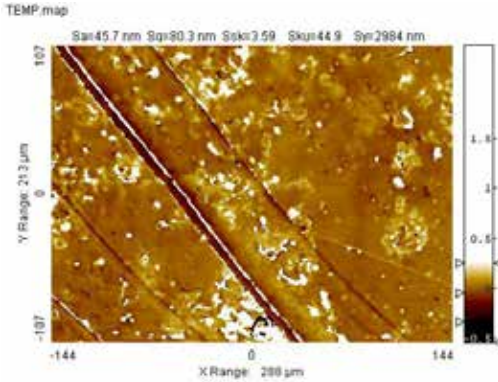
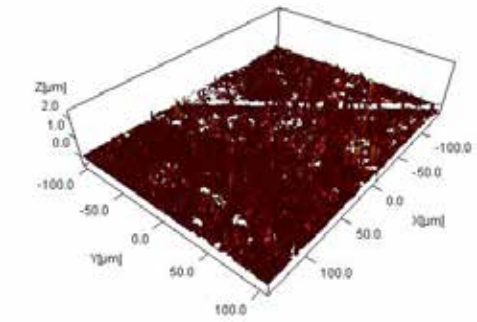
POST		
		

Tabella 3.52: Immagine 2d e mappatura 3D del profilo superficiale prima e dopo trattamento in zona alte luci.

Il valore di rugosità media S_a diminuisce dopo il trattamento, si passa da 23,6 nm a 17,4. Il dato conferma come l'azione del plasma, andando ad attenuare parzialmente lo strato di ossidazione superficiale, porti ad una diminuzione dello spessore cosicché la rugosità della superficie risulti attenuata. Di conseguenza anche la rugosità quadratica media risulta diminuire. Il parametro Ssk risulta positivo in entrambi i casi, la superficie è quindi costituita soprattutto da picchi.

PRE	AREA DI ANALISI	MAPPA 3D DEL PROFILO SUPERFICIALE
BASSE LUCI OSSI- DAZIO- NE		

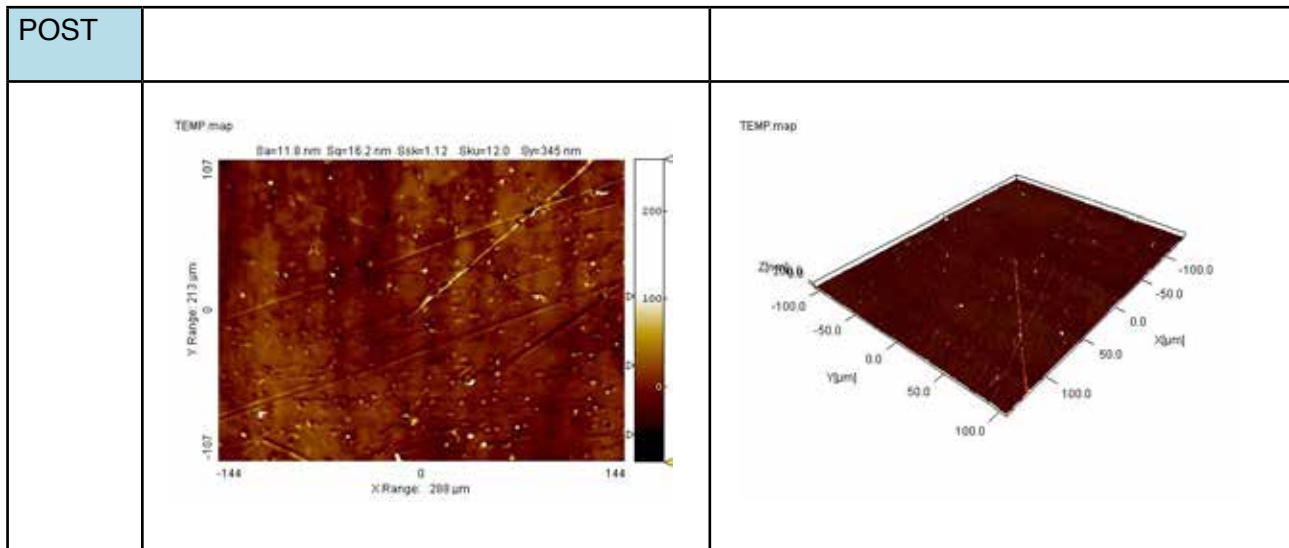


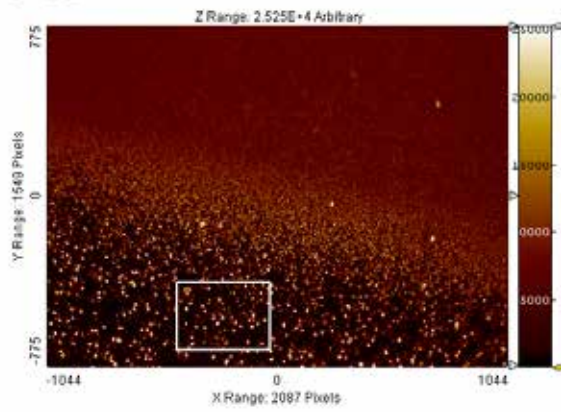
Tabella 3.53: Immagine 2d e mappatura 3D del profilo superficiale prima e dopo trattamento in zona basse luci.

La zona analizzata è localizzata nel punto di ossidazione della macchia centrale. La rugosità media della zona pre trattamento risulta alta rispetto alla zona di alte luci della fronte. Con un valore iniziale di 45,7 nm la zona presenta infatti uno strato di ossidazione di colorazione marrone come si nota in tab. 53 dove sono inoltre visibili molte isole di colorazione più chiara. Il valore di S_a risulta diminuire a 11,8 nm. Si ipotizza che l'alta variazione di rugosità sia data dall'azione efficace del plasma riducente nell'attenuare efficacemente la macchia. Di conseguenza anche il valore di rugosità quadratica media risulta diminuire. Anche in questo caso Ssk risulta positivo, a riprova del fatto che la zona sia costituita essenzialmente da picchi.

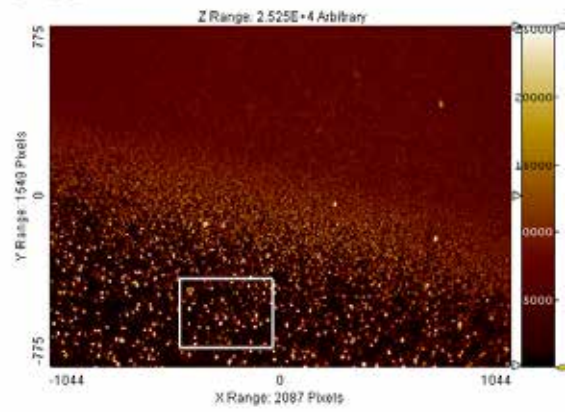
Analisi statistica della quantità di particelle con software SPIP

L'analisi viene effettuata al fine di verificare che non vi sia una variazione quantitativa di particelle di amalgama prima e dopo i trattamenti con plasma atmosferico, quindi di dimostrare che la tecnica non vada ad intaccare il substrato dell'immagine causandone la perdita di particelle. La zona analizzata in questo caso si trova nelle alte luci, localizzata ai bordi dell'occhio destro. Non si è potuto analizzare l'immagine intera perché le foto prima e dopo i trattamenti presentano diversi piani di messa a fuoco. Si è deciso quindi di selezionare un'area centrale di uguale grandezza e posizione che possa essere rappresentativa di tutta l'immagine e di effettuare la conta delle particelle attraverso l'utilizzo di un software apposito SPIP.

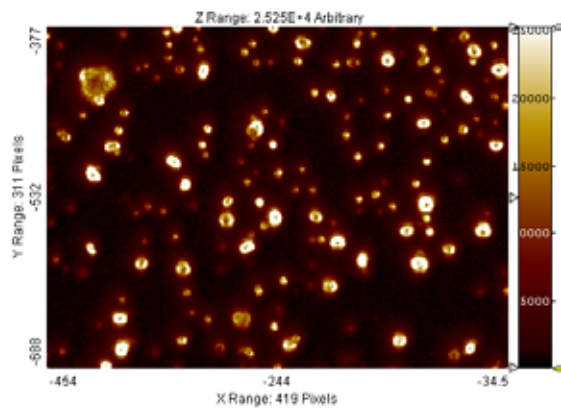
4F_500x_tq_DF.tif



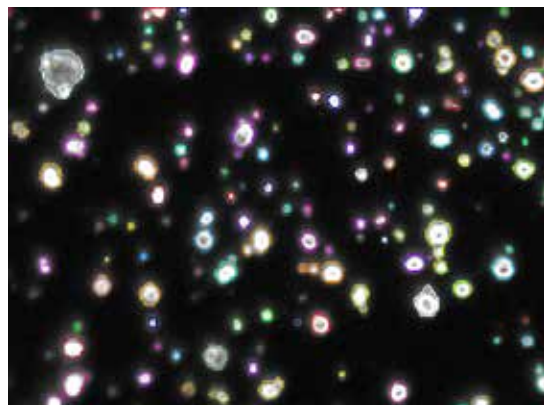
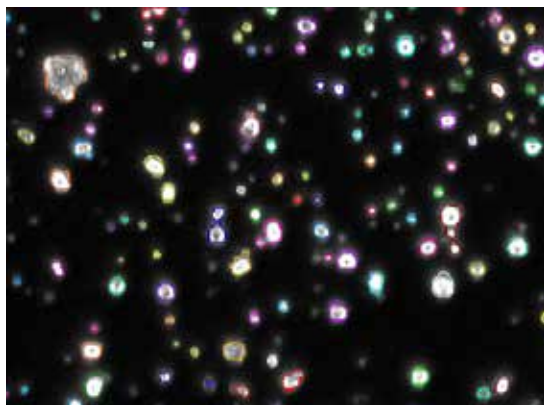
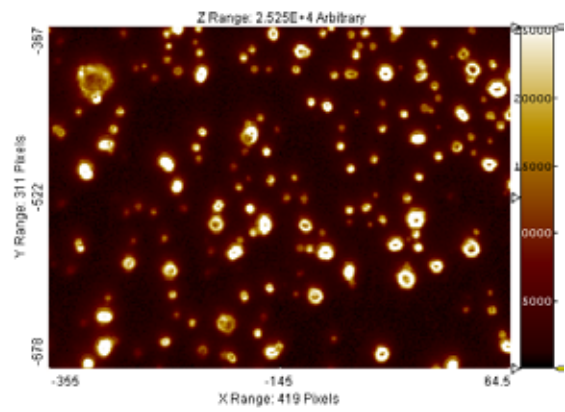
4F_500x_tq_DF.tif

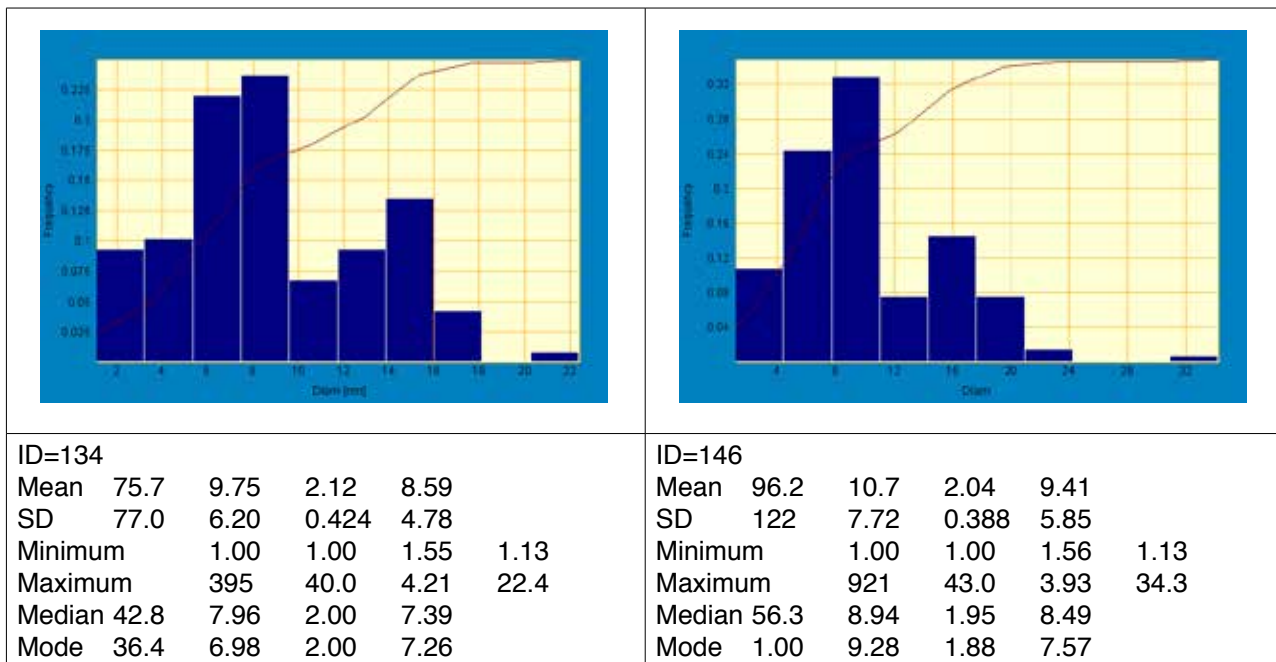


4F_500x_tq_DF.tif_zoom_420x312.bcrf



4F_500x_T.tif_zoom_420x312.bcrf





I dati riportano come non vi sia una sostanziale variazione di particelle prima e dopo i trattamenti, da 134 a 146. Il valore risulta essere basso e non significativo per affermare che vi sia una asportazione di materiale in seguito a pulitura. Anche il diametro delle particelle non presenta variazioni significative prima e dopo trattamento.

Foto macro e UV dopo il trattamento



Tabella 3.55: Immagini in luce visibile, radente e UV della lastra A3 post trattamento.

Le immagini in tab. 3.55 mostrano il soggetto ritratto in seguito al trattamento con plasma atmosferico. Si nota come le macchie di ossidazione laterali e centrali siano state eliminate. La macchia centrale,

corrispondente alla zona di contatto con il *mat*, non è più visibile nella parte inferiore dell'ovale, mentre, nella parte superiore ha lasciato delle tracce (visibili in luce radente) nella zona di biforcazione. Rimane, infatti, una macchia di colorazione tendente al giallo, anche se nettamente affievolita, nella stessa posizione della macchia della lastra pre-trattamento. L'immagine è ben visibile, la fronte non presenta più residui di ossidazione. Anche la zona del vestito dell'uomo a sinistra risulta più leggibile, non vi è sovrapposizione con la macchia di ossidazione. La macchia laterale confinante con i bordi non è stata totalmente attenuata visto che non compromette la lettura dell'immagine. L'immagine in luce UV evidenzia come le macchie fluorescenti presenti ai lati siano notevolmente attenuate, ne rimangono alcune tracce solo sul lato inferiore. Le analisi al SEM evidenziano la presenza di un pigmento forse di origine organica sul viso, l'attribuzione di questo può essere accertata solo con ulteriori analisi specifiche. La quantità di zolfo risulta diminuire in percentuale solo nella zona di basse luci, nella zona di alte non se ne è riscontrata la presenza.

3.4 TRATTAMENTO CON PLASMA ATMOSFERICO SU DAGHERROTIPO A8

Foto macro: luce visibile, radente e UV

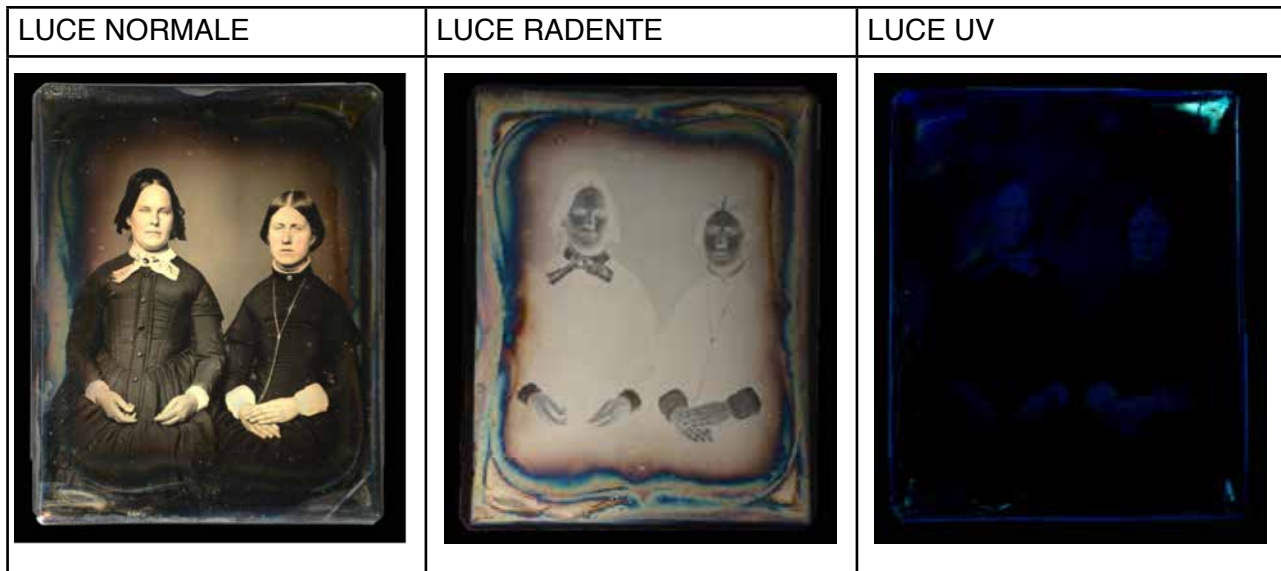


Tabella 3.56: Immagini in luce normale, radente e UV di lastra A8.

La lastra A8 rappresenta il ritratto di due donne ed è in buono stato di conservazione. L'immagine in luce visibile evidenzia come i soggetti ritratti siano di facile lettura e non presentino particolare degrado, inoltre, la nitidezza della lastra permette di visualizzare i dettagli dei soggetti con una definizione maggiore rispetto alle altre lastre analizzate. Si nota, però, la presenza di molta polvere depositata sulla lastra e lungo i bordi è presente una macchia di ossidazione di colorazione iridescente che segue in modo irregolare l'andamento del *mat*, ciò è evidenziato dalla foto in negativo. Nell'angolo in basso a destra si nota una deformazione della lastra, per cui questa risulta curvata. Sono visibili alcune impronte digitali. L'immagine in luce UV evidenzia una macchia fluorescente presente nell'angolo in alto a destra.

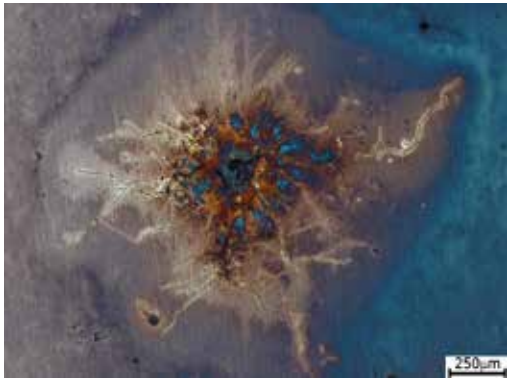
Verifica della presenza di specie biologiche sul dagherrotypo

La lastra, già da una prima analisi visiva, denota la presenza di muffe. L'accrescimento di queste risulta generalmente legato alla presenza di macchie di ossidazione, cristalli di solfuro d'argento e macchie formate da composti del rame. Anche in questo caso le muffe si trovano in prossimità della macchia di ossidazione laterale. Lo sviluppo di questi microrganismi è favorito da un elevata quantità di umidità all'interno del pacchetto (umidità relativa superiore al 60 %) e dalla presenza di materiale organico sulla lastra. (Swan A., 1981) La particolare conformazione del contenitore favorisce infatti l'aumento dell'umidità al suo interno.



Figura 3.47: Punti di prelievo muffe e foto con microscopio metallografico.

Prima di eseguire i prelievi delle muffe sulla lastra si sono acquisite alcune foto con microscopio metallografico nei punti indicati in fig. 3.47. Nella tabella sottostante si riportano le immagini di alcune muffe fotografate con microscopio metallografico.

Punti di acquisizione immagine (fig. 3.47)	Immagini con microscopio metallografico
1 50X	

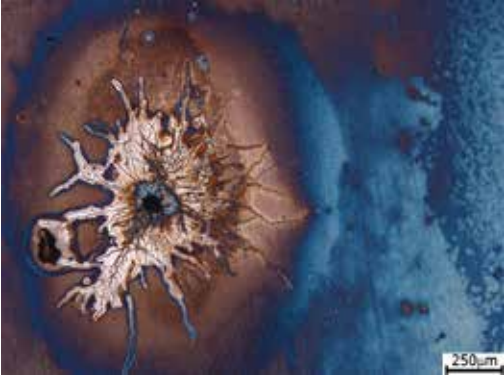
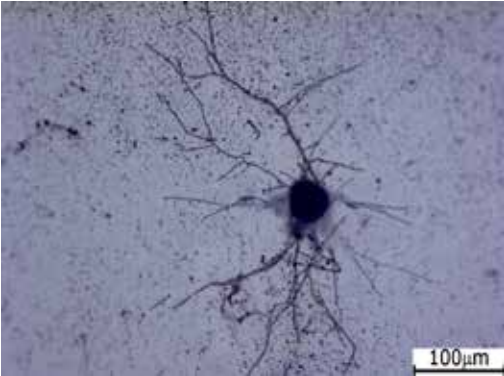
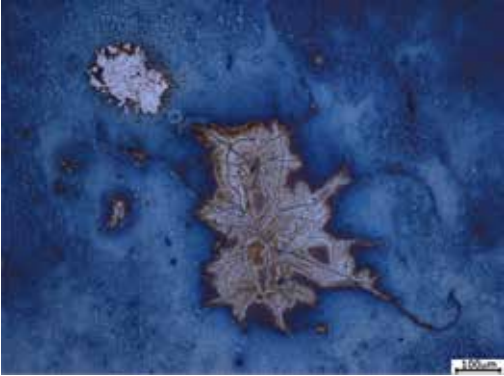
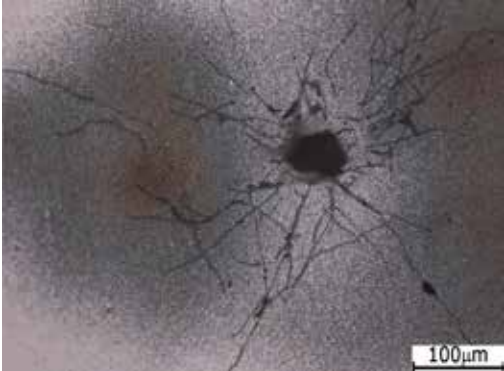
<p>4 50X</p>	
<p>5 200x</p>	
<p>7 100x</p>	
<p>10 200x</p>	

Tabella 3.57: Immagini al microscopio metallografico acquisite in modalità *bright field* di alcune muffe presenti su lastra A8.

Tranne la muffa osservata nel punto 5 tab. 3.57, che si sviluppa nella zona a destra del volto della donna, e quella osservata nel punto 10, nella zona del pendente della collana, dalle immagini si nota come tutte le altre muffe si sviluppino in zone di ossidazione della lastra. Mentre, non si osserva la presenza di spore per cui si ipotizza possano essere miceli sterili. L'identificazione del tipo di muffa viene eseguito attraverso inoculazione. I prelievi sono stati eseguiti nelle zone descritte in fig. 3.47. Si è utilizzato un *cotton fioc* sterile che viene appoggiato nella zona di prelievo e strofinato per 20 secondi. Con delle forbici sterili si taglia la punta del *cotton fioc* e si ripone all'interno di una piastra da coltura (fig. 3.48 a-b). Le piastre contengono un terreno generico per la proliferazione dei funghi, costituito da MEA (*Malt Extract Agar*) e, dopo l'inoculo, vengono chiuse con Parafilm. Le piastre vengono riposte per almeno 1 settimana all'interno di un incubatore a 24 °C. Normalmente non si dovrebbe effettuare il prelievo strofinando la delicata superficie della lastra con *cotton fioc*, che adesso risulta danneggiata da segni di abrasione, ma nell'ambito della sperimentazione della tesi si è deciso di effettuare comunque il test.

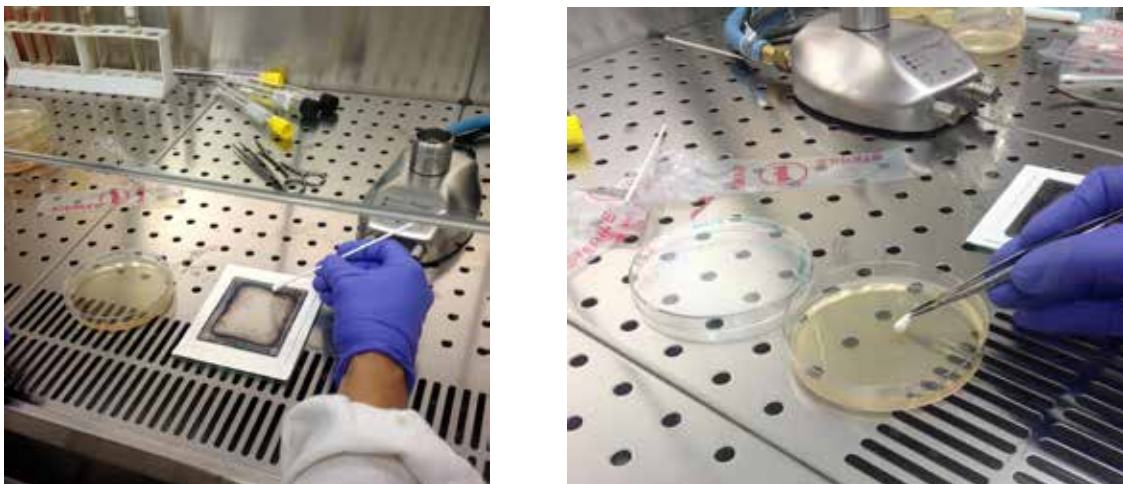


Figura 3.48: (a) Prelievo delle muffe da lastra A8 con *cotton fioc* sterile, (b) posizionamento su piastra con MEA.

Dopo tre settimane di incubazione si è notata proliferazione solo della colonia corrispondente al prelievo 11 (fig. 3.47). Vista la zona di prelievo, che si trova nell'angolo in basso a sinistra in un punto marginale di facile contatto durante le fasi di manipolazione della lastra, e vista la veloce proliferazione, si ipotizza che essa possa essere estranea alla lastra e quindi proveniente da contaminanti ambientali (fig. 3.47). Dato che le ife inoculate sulle altre piastre non hanno proliferato e, data l'assenza di spore nelle immagini al metallografico, si può confermare che si tratti di miceli sterili.

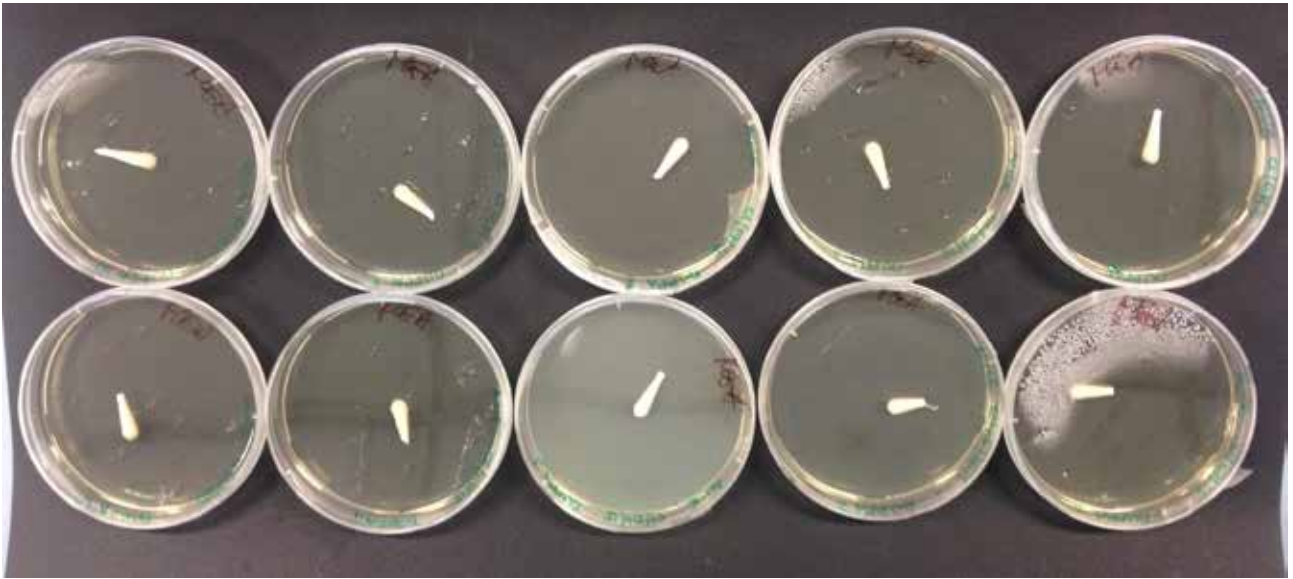


Figura 3.49: Piastre di punti prelievo dopo 3 settimane, non si vede proliferazione di muffe.

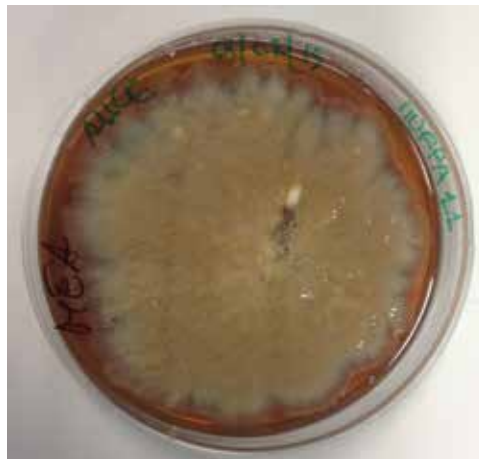


Figura 3.50: Punto di prelievo muffa 11, proliferazione di colonia con alta cinetica di crescita.

Zone di trattamento con plasma atmosferico



Figura 3.11: Zone di trattamento con plasma atmosferico sul lastra A8.

Area A

tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
A	40	70	0,4	120	5

Tabella 3.58: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su tassello A lastra A8.

Area B

tassello	RF (W)	HV %	% H ₂ in Ar	t (s)	d (mm)
B	40	70	0,4	120	5

Tabella 3.59: Parametri di trattamento con plasma atmosferico su tassello B lastra A8.

Il trattamento con plasma atmosferico viene eseguito sull'intera lastra dividendola in due zone delimitate da vetrini da laboratorio. Si decide di non trattare la zona dei volti vista la presenza di un pigmento a base di arsenico riscontrato durante analisi al SEM in quanto non si conosce il comportamento del pigmento sotto l'azione del plasma. Vista lo spessore ridotto della macchia di ossidazione laterale si decide di abbassare la percentuale di alta tensione da 80 a 70. Le due zone vengono trattate per 120 secondi l'una, la lastra viene appoggiata su una piastra metallica in acciaio e muovendo questa si evita il surriscaldamento del dagherrotipo. Il movimento della lastra permette di effettuare il trattamento evitando la zona dei volti. In seguito a trattamento si notano degli aloni nelle vicinanze dei volti al confine tra la zona trattata e non. Si decide, quindi, di ripassare

con il plasma la zona di confine abbassando la radiofrequenza a 25 W per 60 secondi. L'esito dell'operazione è positivo, la differenza di rifrangenza tra le zone trattate e non viene attenuata e lo sfondo del dagherrotipo appare più uniforme. Le zone dove era presente la macchia di ossidazione risultano avere una luminosità maggiore rispetto alle zone centrali trattate.

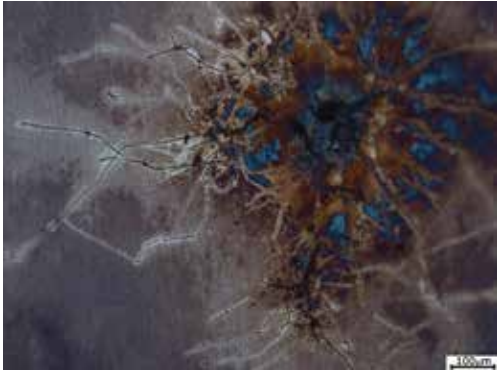
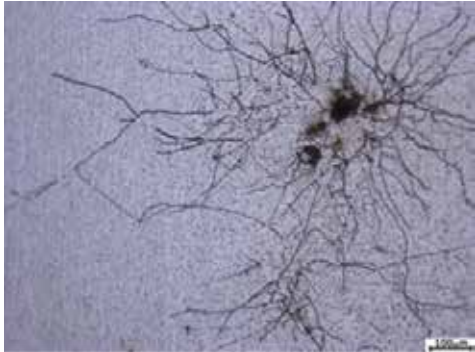


MUFFA1	PRE	POST
100x <i>BRIGHT FIELD</i>		
100x <i>DARK FIELD</i>		

Tabella 3.60: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A8, la zona considerata si trova nella zona della muffa n.1 (fig 3.47), gli ingrandimenti sono a 100x, a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Le immagini evidenziano il trattamento con plasma atmosferico nella zona della muffa 1. A sinistra nelle immagini pre trattamento si nota come siano presenti tra le ife delle isole di ossidazione di colorazione iridescente. L'immagine in *dark field* descrive la disposizione delle ife della muffa sulla lastra. In seguito a trattamento (colonna a destra tabella 3.60) si nota una netta diminuzione di spessore degli strati di ossidazione iridescenti. Ora la lastra ha assunto la tipica colorazione dell'argento, sono visibili inoltre le particelle di amalgama. Le ife della muffa sono ancora presenti anche se sembra che il micelio sia stato in parte asportato. Pertanto, l'azione fungicida del plasma non sembra essere stata del tutto efficace.





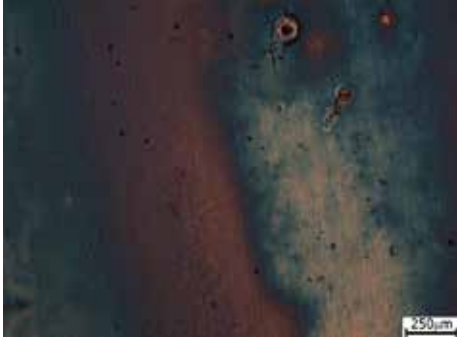

MANICA DESTRA	PRE	POST
100x <i>BRIGHT FIELD</i>		
100x <i>DARK FIELD</i>		

Tabella 3.61: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A8, la zona considerata si trova nella manica della donna a destra, gli ingrandimenti sono a 100x , a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Il trattamento nella zona di alte luci della manica destra non sembra apportare variazioni cromatiche alla superficie. Si ipotizza che la zona non presenti già in partenza degrado visibile.

OSSIDAZIONE	PRE	POST
50x <i>BRIGHT FIELD</i>		

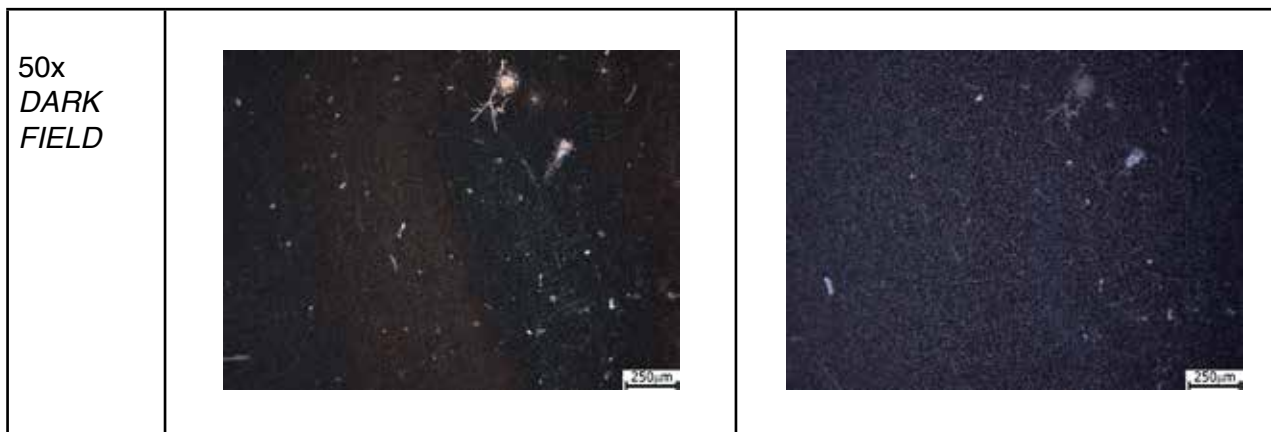


Tabella 3.62: Immagini relative al trattamento con plasma atmosferico della lastra A8, la zona considerata si trova all'estremità superiore della lastra, gli ingrandimenti sono a 100x e 500x, a sinistra foto pre trattamento a destra post trattamento.

Il trattamento in questo caso sembra essere stato efficace soprattutto nella zona di confine della lastra dove erano presenti macchie di ossidazione. Le immagini pre trattamento evidenziano la presenza di isole di ossidazione iridescenti e muffe. In seguito al trattamento si nota una netta diminuzione dello spessore dello strato di ossidazione in quanto si riesce a vedere la tipica colorazione dell'argento, anche le zone delle particelle di amalgama e le muffe sono ancora presenti dopo trattamento.

Analisi SEM pre trattamento

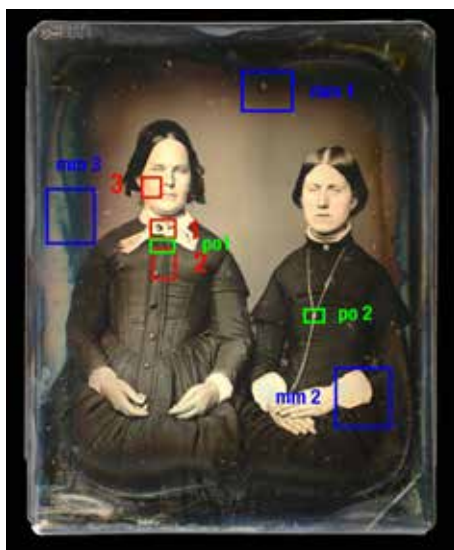


Figura 3.52: Punti di analisi su lastra

Le analisi al SEM sono state effettuate su zone che presentano morfologia diversa. Il primo punto analizzato si trova nel vestito della donna ritratta a sinistra, il secondo sul fiocco nella zona di alte luci. Il terzo punto sulla guancia della donna a destra come riportato nelle aree in rosso in fig. 3.52.

Punto 1

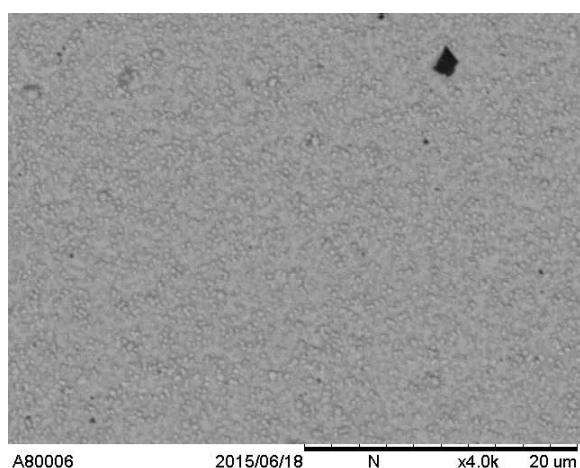


Figura 3.53: Immagine al SEM di zona alte luci, punto 1 figura 3.52.

L'immagine evidenzia la zona di alte luci del soggetto, punto 1 fig. 3.52. La densità di particelle risulta elevata e queste presentano una forma sferica. Il diametro si ipotizza sia compreso in un range da 0,1-1 μm . Vista la tonalità di grigio chiara delle particelle, si ipotizza abbiano alto peso atomico. Si nota una particella di tonalità più scura a più basso peso atomico e con diametro maggiore.

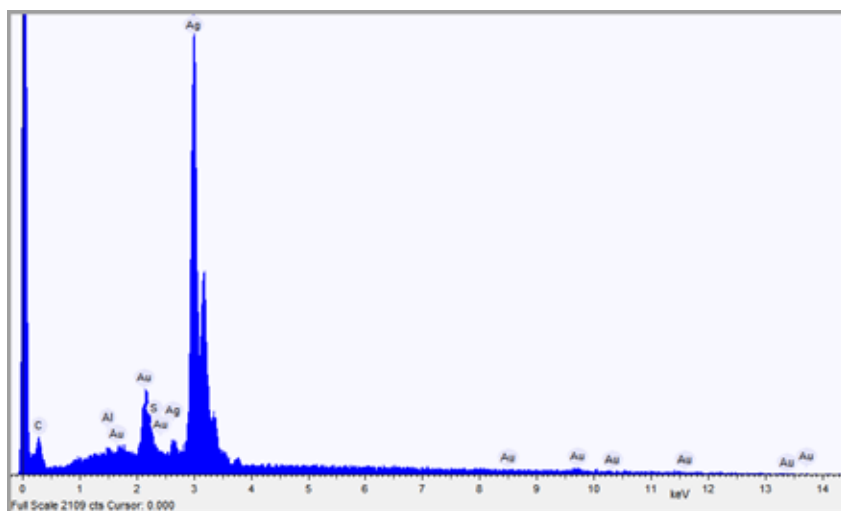


Figura 3.54: Spettro EDX di zona alte luci, punto 1 figura 3.52.

Elemento	% Atomica
Carbonio	23,10
Zolfo	1,06
Alluminio	1,57
Argento	68,78
Oro	5,48

Tabella 3.63: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi viene effettuata nella zona di alte luci del fiocco del soggetto ritratto a sinistra della lastra. Si riscontra la presenza di Ag in elevate quantità (68,78 %) a riprova del fatto che ci si trovi in una zona di alte luci. Non si riscontra Hg ma Au indice che il dagherrotipo abbia subito il processo di viraggio nel quale sostituisce tutto il mercurio con l'oro. La presenza di S può essere ricondotta o alla presenza di solfuro d'argento o a complessi d'argento e tiourea.

Si riscontra la presenza di Al in basse percentuali (1,57%).

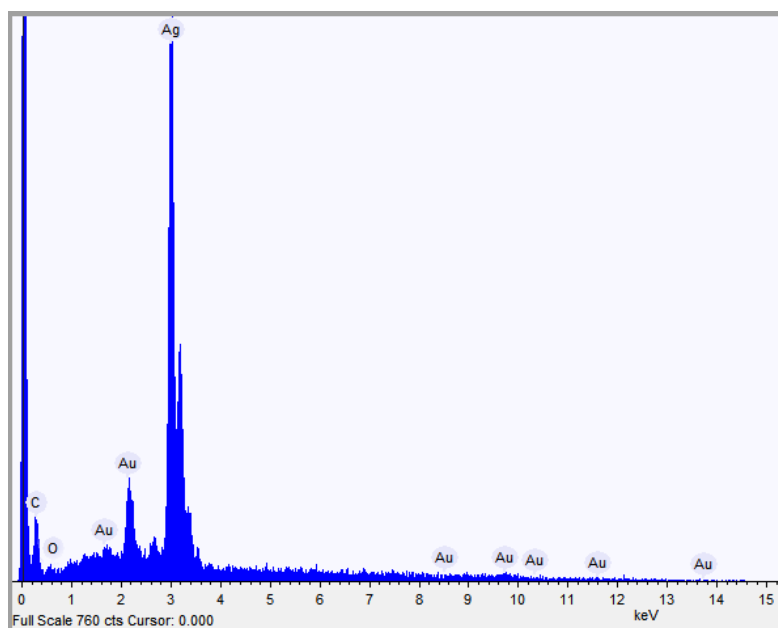


Figura 3.55: Spettro EDX di analisi puntuale in particella in zona alte luci, punto 1, figura 3.52.

Elemento	% Atomica
Carbonio	46,53
Ossigeno	13,51
Argento	37,27
Oro	2,67

Tabella 3.64: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi puntuale viene effettuata all'interno di una particella di amalgama dell'immagine. Si rileva una quantità di argento pari al 37,27%, che è sensibilmente minore rispetto alla percentuale dell'argento nello spettro generale delle alte luci (68,78 %). Questa diminuzione potrebbe essere legata al fatto che lo strumento rivela solo l'argento presente nella singola particella ed esclude quello del fondo della lastra. Si riscontra la presenza di Au in basse percentuali e di C e O.

Punto 2

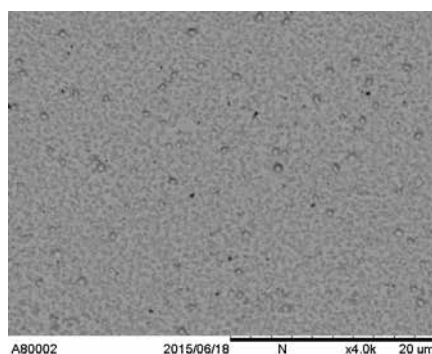


Figura 3.56: Immagine al SEM di zona basse luci, punto 2 figura 3.52.

L'immagine evidenzia la zona di basse luci localizzata nel vestito della donna a sinistra. La densità di particelle risulta bassa. Il diametro risulta maggiore rispetto la zona di alte luci di circa 2-4 μm . La forma delle particelle è sferica.

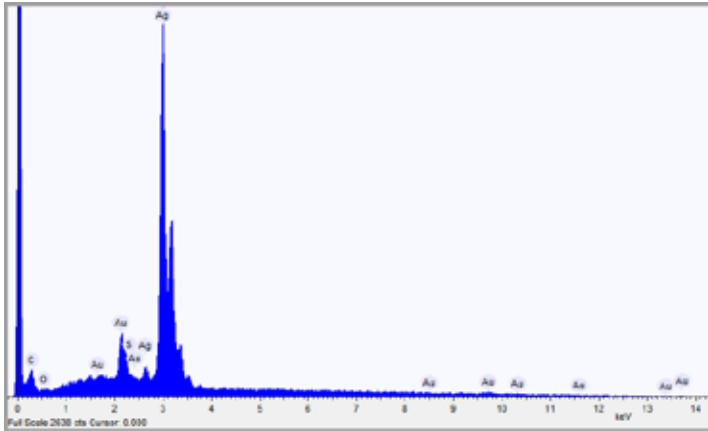


Figura 3.57: Spettro EDX di zona basse luci, punto 2 , figura 3.52.

Elemento	% Atomica
Carbonio	13,71
Ossigeno	0,13
Argento	79,37
Oro	5,35
Zolfo	1,43

Tabella 3.65: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi viene effettuata nella zona di basse luci del vestito della donna a sinistra. Si riscontra una percentuale di Ag superiore rispetto alle alte luci (68,78% vs 79,37%). Si ipotizza che l'aumento sia dovuto al fatto che lo strumento rileva la parte di Ag non esposto che è maggiore dato che nelle basse luci la densità delle particelle è minore. Si rileva la presenza di S (1,43%) forse riconducibile a solfuro d'argento o a complessi di argento e tiourea.

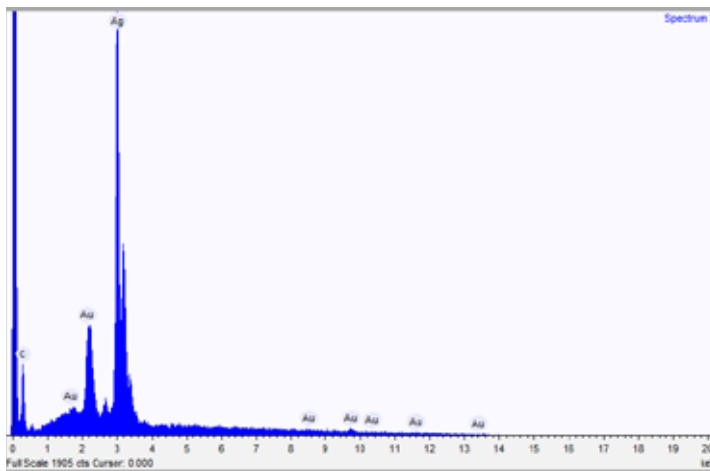


Figura 3.58: Spettro EDX dell'analisi puntuale nella zona basse luci.

Elemento	% Atomica
Carbonio	51,01
Argento	44,90
Oro	4,07

Tabella 3.66: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

Lo spettro rileva una percentuale di carbonio alta del 51,01 %, si ipotizza vi sia la presenza di materiale organico. Si riscontrano Ag e Au come costituenti della particella, mentre non si riscontra la presenza di Hg.

Punto 3

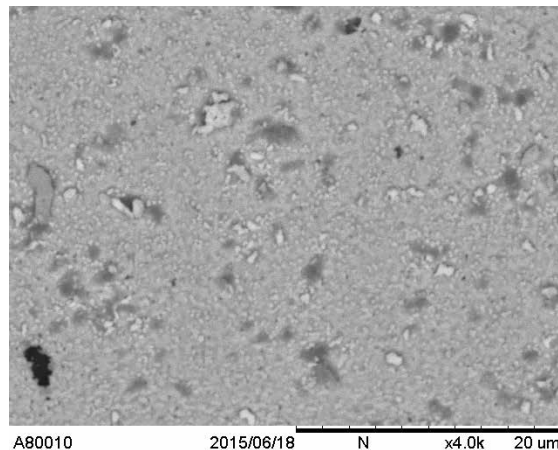


Figura 3.59: Immagine al SEM di zona pigmento, punto 3 fig. 3.52.

L'immagine evidenzia la morfologia della zona di alte luci della guancia destra della donna a sinistra. Si notano particelle con diametro differente. Vi sono particelle a più alto peso molecolare, forma sferica, diametro di circa 0,1-1 μm e alta densità. Si notano delle particelle ad alto peso atomico (tonalità di grigio chiaro) con forma irregolare e diametro di circa 2 μm . In primo piano vi sono delle particelle a più basso peso atomico vista la tonalità grigio scuro. Si ipotizza possano essere particelle di pigmento.

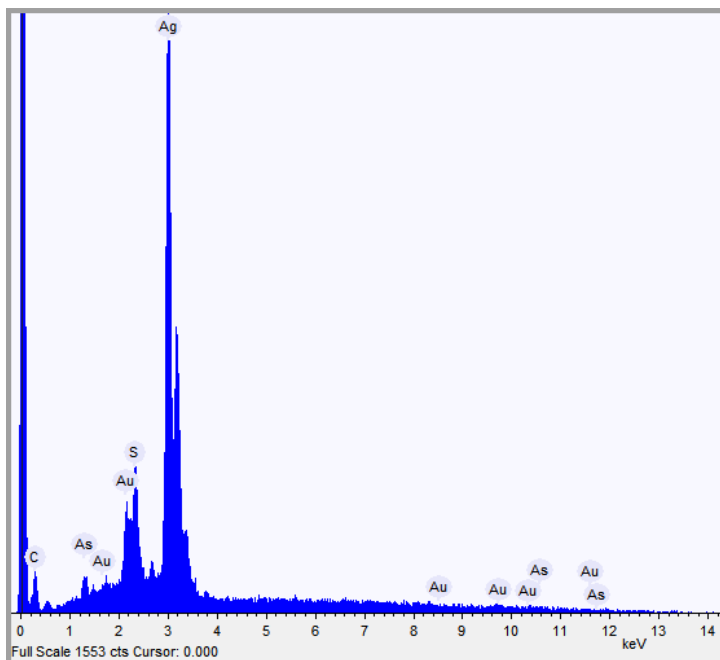


Figura 3.60: Spettro EDX zona pigmento, punto 3 figura 3.52.

Elemento	% Atomica
Carbonio	32,74
Argento	51,94
Oro	3,47
Zolfo	10,17
Arsenico	1,67

Tabella 3.67: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi puntuale viene effettuata all'interno di una particella di pigmento nella zona della guancia

destra del soggetto posto a sinistra nella lastra. L'analisi rileva la presenza oltre che di C, Ag e Au, anche di As (1,67%) e S in alte percentuali (10,17%). La letteratura sui pigmenti utilizzati in dagherrotipia descrive l'utilizzo di Realgar (As_4S_4); solo analisi specifiche possono confermare la presenza di tale pigmento.

Analisi SEM post trattamento

Punto 1

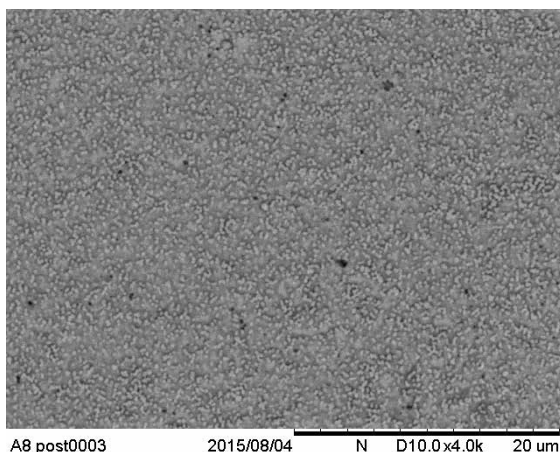


Figura 3.61: Immagine al SEM di zona alte luci post trattamento.

L'immagine descrive la zona di alte luci post trattamento. Non si notano visibili variazioni morfologiche rispetto all'immagine pre trattamento (fig. 3.53).

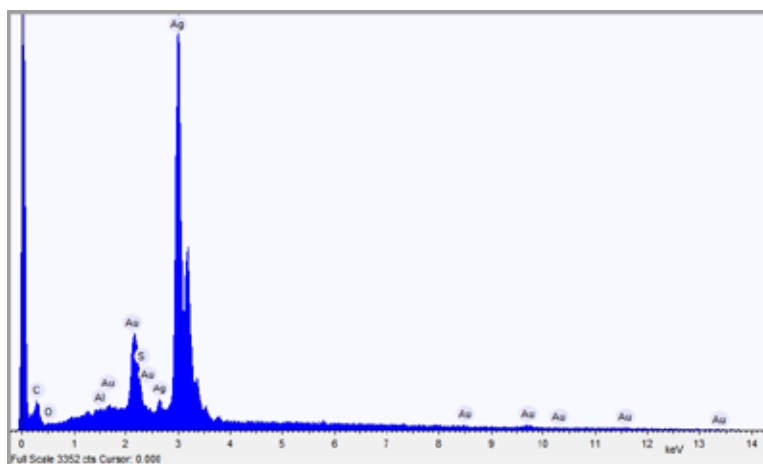


Figura 3.62: Spettro EDX della zona di alte luci post trattamento, punto 1 figura 3.52.

Elemento	% Atomica
Carbonio	19,40
Ossigeno	0,63
Argento	71,59
Oro	7,43
Alluminio	0,44
Zolfo	0,48

Tabella 3.68: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

L'analisi mette in luce come nelle zone di alte luci vi sia stata una netta diminuzione della percentuale di zolfo dopo il trattamento (1,06% vs 0,48%). Si ipotizza che la pulitura al plasma sia stata efficace

e che la diminuzione della percentuale di zolfo sia dovuta all'eliminazione di questo sotto forma di H_2S .

Punto 2

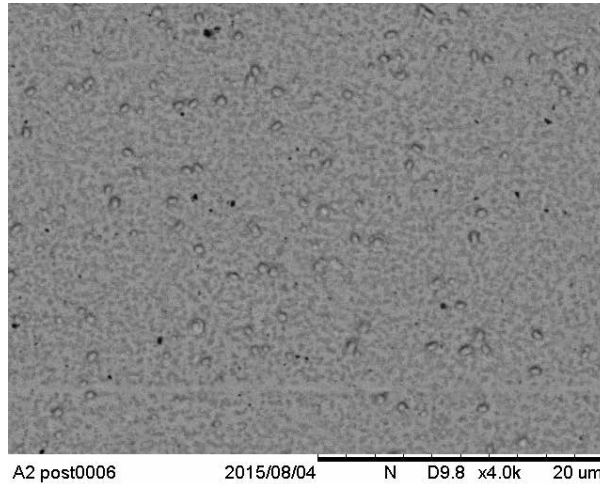


Figura 3.63: Immagine al SEM di zona basse luci post trattamento.

L'immagine descrive la zona di basse luci post trattamento, anche per questo caso non si notano variazioni morfologiche visibili rispetto alle immagine pre trattamento (fig. 3.56).

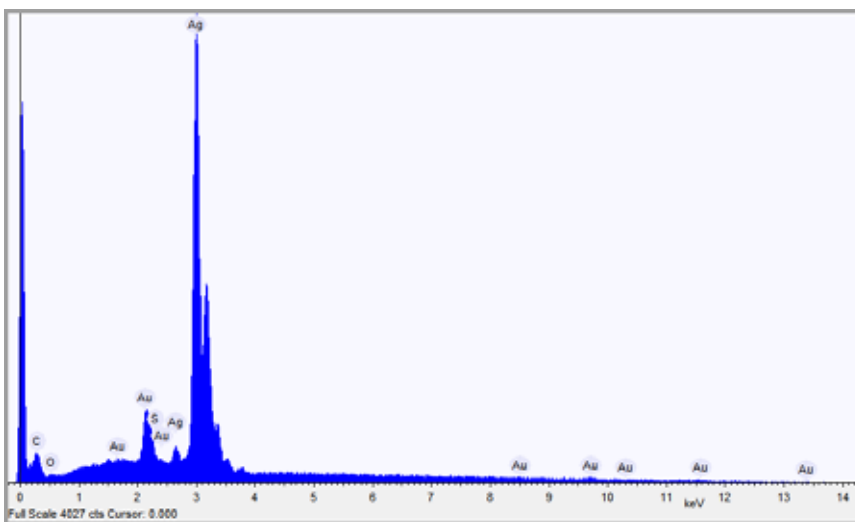


Figura 3.64: Spettro generale di basse luci post trattamento, punto 2 figura 3.52 .

Elemento	% Atomica
Carbonio	13,24
Ossigeno	4,29
Argento	76,31
Oro	5,23
Zolfo	0,90

Tabella 3.66: Percentuali atomiche degli elementi riscontrati.

Anche nella zona di basse luci si riscontra una netta diminuzione di quantità di zolfo. Si passa da 1,43% nell'analisi pre trattamento a 0,90 %. Anche in questo caso l'azione del plasma si è dimostrata efficace.

Profilometro ottico: analisi pre trattamento

Le analisi con profilometro ottico permettono di valutare la rugosità media della zona in analisi (punto p0 in fig. 3.52). Per la lastra A8 non si è riusciti ad effettuare le analisi post trattamento per mancanza di tempo. Si riportano le analisi prima della pulitura al plasma.

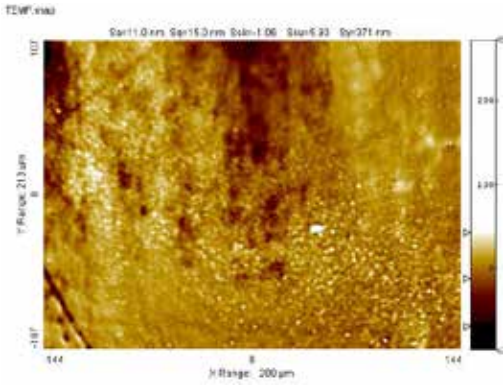
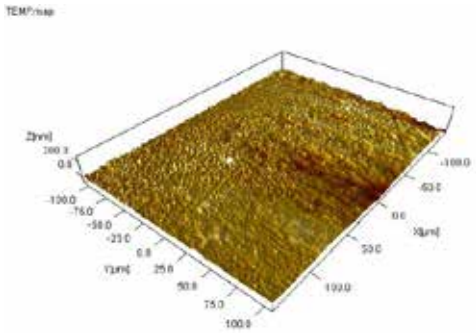
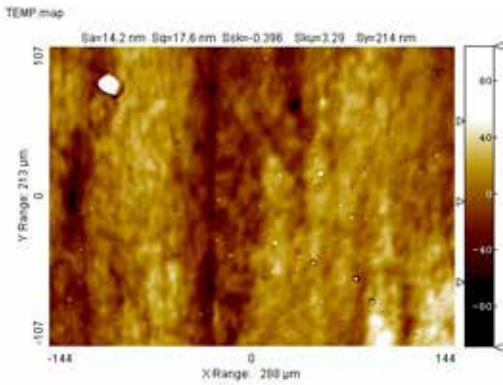
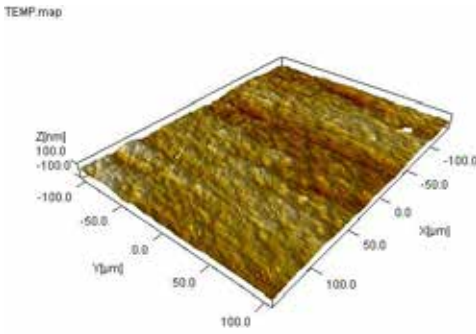
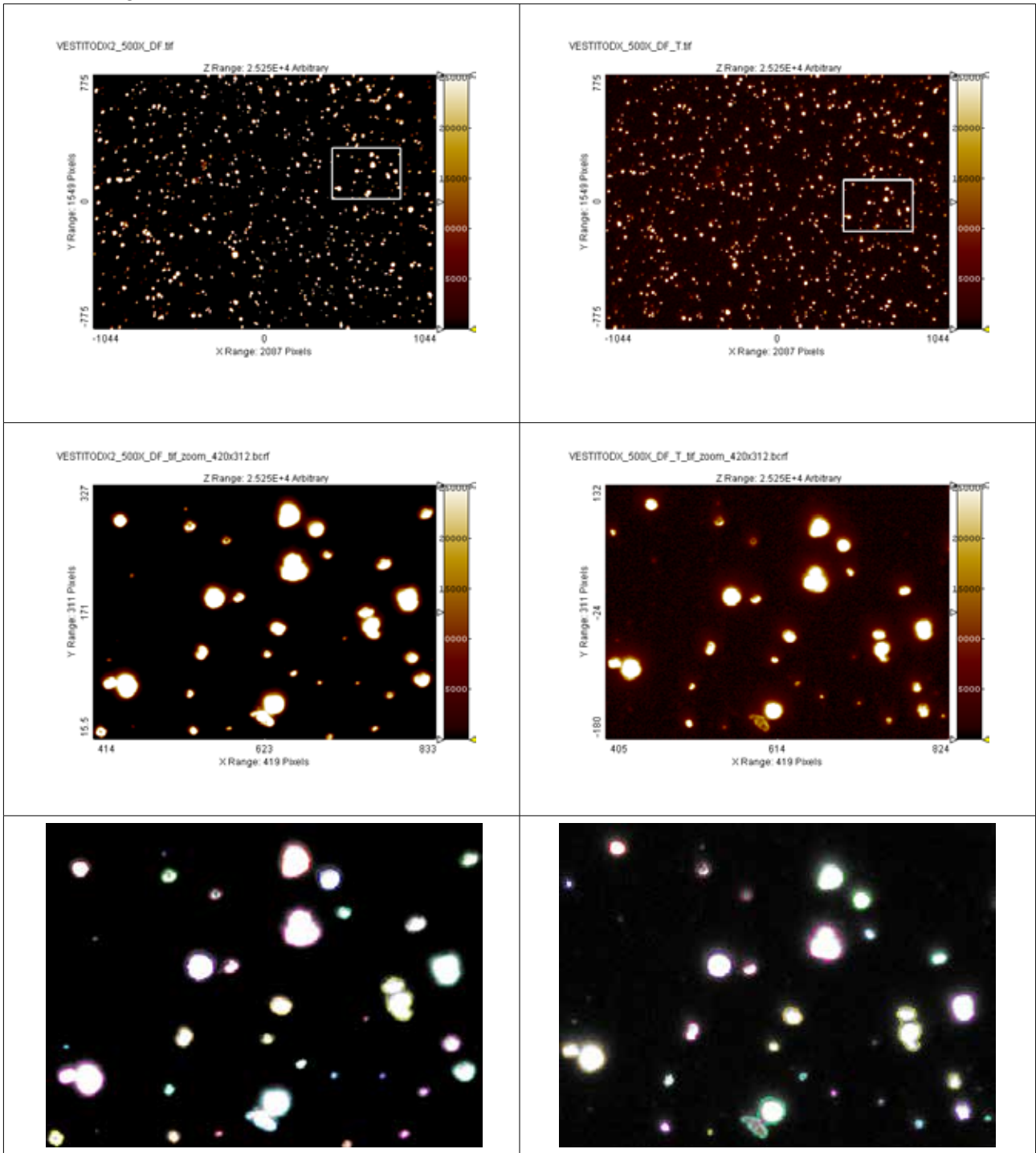
PRE	AREA DI ANALISI	MAPPA 3D DEL PROFILO SUPERFICIALE
ALTE LUCI BOTTONI DONNA SX		
PRE		
BASSE LUCI		

Tabella 3.70: Immagine 2d e mappatura 3D del profilo superficiale prima del trattamento in zona basse luci.

Si sono analizzati due punti con morfologia diversa, il primo nelle basse luci localizzato nella zona del vestito nero della donna a sinistra e il secondo nelle alte luci localizzato nel pendente della collana della donna a sinistra. I parametri di S_a o rugosità media superficiale equivalgono per il primo punto a 11 nm e per il secondo a 14,2 nm. Il valore di Ssk risulta per entrambi i punti positivo a riprova del fatto che la superficie è costituita da picchi.

Analisi statistica della quantità di particelle con software SPIP

L'analisi viene effettuata al fine di dimostrare che la tecnica non vada ad intaccare il substrato dell'immagine causandone la perdita di particelle. La zona analizzata in questo caso si trova nelle alte luci, localizzata ai bordi dell'occhio destro. Non si è potuto analizzare l'immagine intera perché le foto prima e dopo i trattamenti presentano diversi piani di messa a fuoco. Si è deciso quindi di selezionare un'area centrale di uguale grandezza e posizione che possa essere rappresentativa di tutta l'immagine e di fare la conta delle particelle attraverso l'utilizzo di un software apposito SPIP.



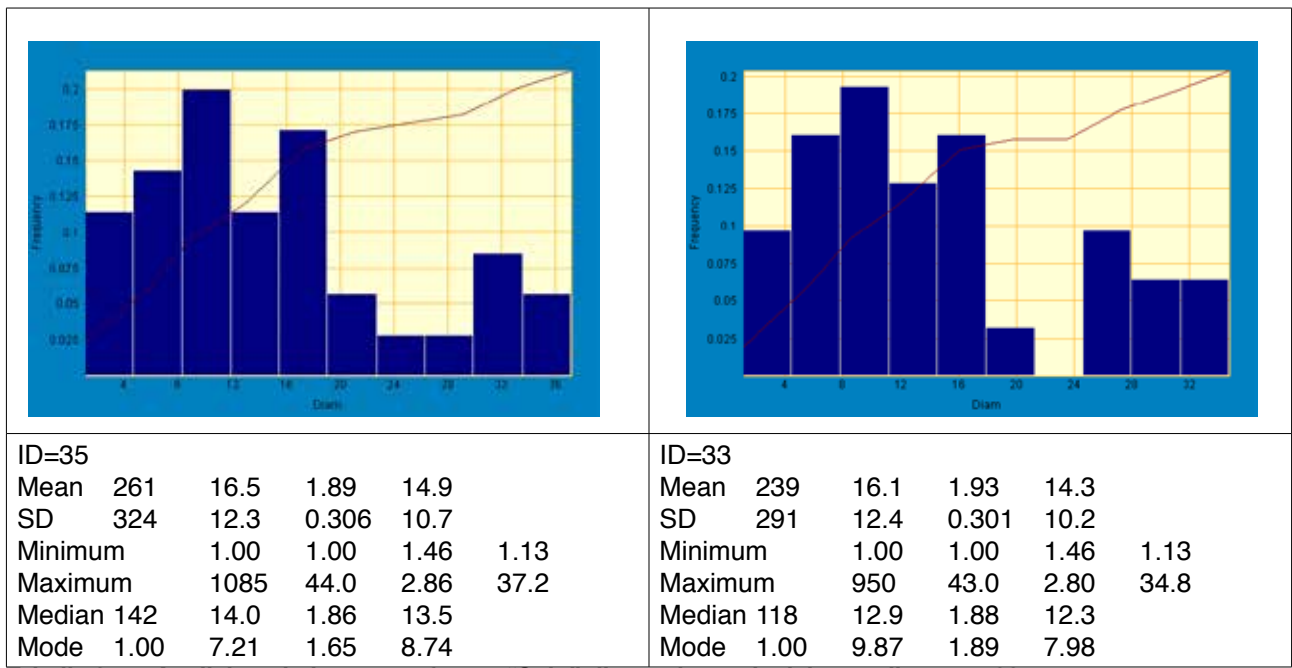


Tabella 3.71: Analisi statistica con software "Spip" di zona basse luci, ingrandimento 500x.

L'analisi viene effettuata in una zona di basse luci del vestito nero della donna ritratta a destra. L'ingrandimento utilizzato è di 500x. La quantità di particelle prima e dopo trattamento passa da 35 a 33 unità. Anche il diametro medio sembra rimanere costante. Il trattamento quindi non va a modificare la morfologia delle particelle della lastra.

Foto macro e UV dopo il trattamento

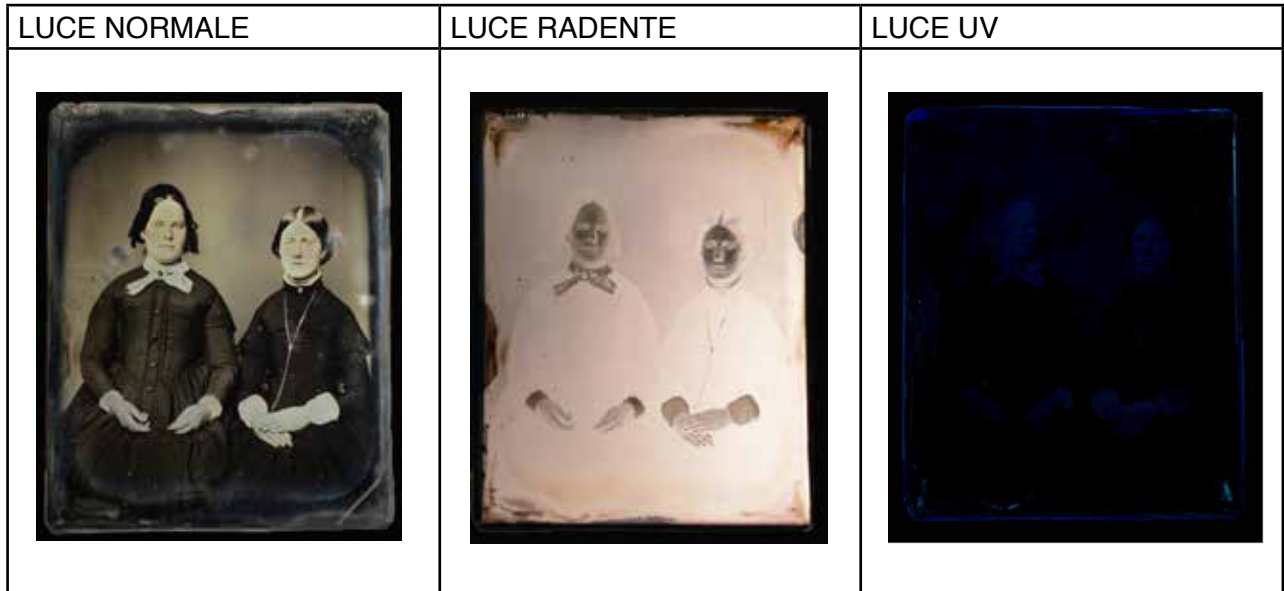


Tabella 3.72: Immagini in luce visibile, radente e UV post trattamento della lastra A8.

Le foto in luce visibile e radente in tab. 3.72 documentano lo stato di conservazione della lastra dopo il trattamento. Si nota come le isole di ossidazione, che erano presenti ai bordi della lastra, siano

notevolmente attenuate. Nei punti di prelievo delle muffe l'amalgama è stata asportata a causa dello strofinamento del *cotton fioc* sulla lastra. La rifrangenza dell'argento costituente lo sfondo della lastra risulta più elevato rispetto all'immagine pre trattamento. Il plasma ha inoltre permesso l'attenuazione delle macchie fluorescenti laterali come si vede nell'immagine UV in tabella 3.72. Le analisi al SEM confermano l'efficacia del trattamento, infatti le percentuali di zolfo riscontrate nelle analisi post ne descrivono una netta diminuzione. La grande quantità di organismi biologici presenti non è stata eliminata ma solo in parte ridotta.

3.5 MONTAGGI CONSERVATIVI TEMPORANEI REALIZZATI SULLE LASTRE TRATTATE

Dopo un intervento di pulitura è importante sigillare il prima possibile la lastra trattata rimontando il dagherrotipo in un contenitore protettivo che lo schermi dal contatto con l'ambiente esterno al fine di evitare nuove reazioni di ossidazione del metallo.

Tale delicata e specialistica operazione è stata realizzata da un team di restauratori di fotografie.

I dagherrotipi studiati in questa tesi sono stati rimontati da un gruppo di studenti¹ provenienti dal corso *Photography Conservation and Archiving* dell'Accademia FAMU di Praga e da Kadi Sikka restauratrice presso il *Film National Archive* di Tallin (*Preservation Department*) Estonia, sotto la supervisione della dott.ssa Sandra Maria Petrillo di SMP Photoconservation Studio di Roma. L'intervento è stato eseguito nell'ambito di una *masterclass* sul restauro dei dagherrotipi, '*Daguerreotype Housing*', tenuta nel Luglio 2015 presso lo studio SMP.

Di seguito si illustrano i montaggi effettuati per i dagherrotipi: A2, A5, A3, A8, trattati con plasma atmosferico nell'ambito di questa tesi.

Il dagherrotipo ed il suo montaggio costituiscono un *unicum*, i vari elementi costitutivi di questo oggetto non vanno quindi separati dopo il loro restauro.

Il dagherrotipo A5, che si trovava in un montaggio originale in buono stato, è stato quindi nuovamente inserito nel suo astuccio d'origine, sostituendo però il vetro originale, con una lastra in borosilicato, poiché presentava segni di degrado. Per gli altri dagherrotipi trattati, dato il contesto sperimentale della presente ricerca, sono stati invece scelti dei montaggi conservativi moderni realizzati con materiali idonei al fine di monitorare al meglio nel tempo il loro stato di conservazione.

In seguito si riportano le immagini dei montaggi eseguiti sui dagherrotipi precedentemente trattati con plasma atmosferico ed un esempio di schema di costruzione degli stessi.

¹ Anna Huňková e Lenka Lesenská, studenti della dottoressa Petra Vávrová, insegnante di chimica applicata al FAMU Accademy di Praga.

A2 recto



A2 verso



A5 recto



A5 verso



A3 recto	A3 verso
	
A8 recto	A8 verso
	

Tabella 3.73: Foto dei montaggi conservativi realizzati presso la masterclass 'Daguerreotype Housing' sulle lastre A2, A3, A5, A8 della collezione Università Cà Foscari.

I nuovi montaggi si propongono di :

1. Evitare il contatto della lastra con altri materiali incluso il *mat* originale;
2. Garantire la possibilità di monitoraggio visivo completo delle lastre sia sul fronte che sul retro;
3. Isolare la lastra dall'atmosfera collocandola tra due lastre di vetro boro silicato distanziate attraverso un *mat* di cartone senza riserva alcalina e sigillatura esterna con due strati di nastro Filmoplast P90.

Il montaggio eseguito sulla lastra A5 viene effettuato rimontandola nel contenitore originale come riportato in figura 3.65. Si è aggiunto un foglio di Mylar piegato a z lungo i quattro lati per sostenere la lastra, un foglio di alluminio e polietilene e due fogli in cartone senza riserva alcalina come chiusura del retro, il pacchetto è stato sigillato con Filmoplast P90 e inserito all'interno del contenitore. I dagherrotipi non trattati sono stati sigillati in un montaggio conservativo mantenendo però la loro presentazione originale e ricollocandoli quindi nel loro contenitore originale per quanto riguarda A1 e A6 ed in un montaggio conservativo moderno per quanto riguarda A4 e A7.

Esempio di schema di montaggio eseguito su lastra A5

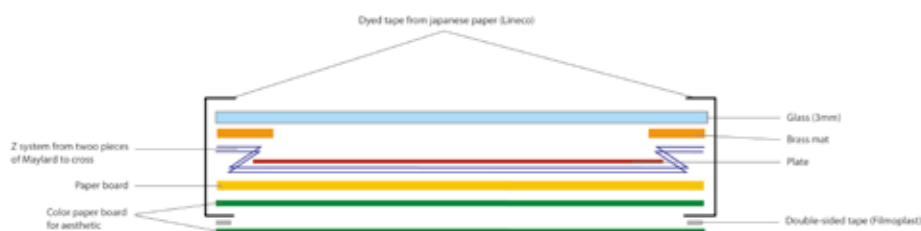


Figura 3.65: Schema di montaggio di lastra A5 nel contenitore originale.

Materiali di conservazione utilizzati per i montaggi conservativi

- Vetro borosilicato di 1 mm;
- Nastro di carta Filmoplast P90;
- Cartone senza riserva alcalina;
- Doppio adesivo 3M 415.

4. CONCLUSIONI

Qualsiasi tipo di pulitura è un trattamento “irreversibile” e quindi è necessario riflettere bene sulla decisione di effettuarla o meno. La sperimentazione dell’impiego della pulitura con plasma atmosferico a bassa temperatura condotta in questa tesi su quattro dagherrotipi americani ottocenteschi, ha dimostrato le grandi potenzialità di intervento ottenibili con questa tecnica. I quattro dagherrotipi su cui si è intervenuti, presentavano quattro tipi diversi di degrado prevalente:

- Il dagherrotipo A2 presentava numerose macchie di ossidazione localizzate lungo i bordi della lastra a cui si sommavano alcune macchie di forma concentrica probabilmente derivate da precedenti interventi di pulitura.
- Il dagherrotipo A8 presentava, invece, degrado di origine biologica identificato dalla presenza di muffe.
- Il dagherrotipo A3, nella parte centrale dell’immagine, presentava una macchia di ossidazione particolarmente deturpante perché sovrapposta al viso del soggetto ritratto.
- Per ultimo, il dagherrotipo A5 presentava strati di ossidazione localizzati lungo i bordi ed una macchia di colorazione gialla forse riconducibile al fenomeno della solforazione.



Figura 4.1: Immagini in luce normale di dagherrotipo A2 prima (foto a sinistra) e dopo (foto a destra) trattamento con plasma atmosferico.



Figura 4.2: Immagini in luce normale di dagherrotipo A5 prima (foto a sinistra) e dopo (foto a destra) trattamento con plasma atmosferico.



Figura 4.3: Immagini in luce normale di dagherrotipo A3 prima (foto a sinistra) e dopo (foto a destra) trattamento con plasma atmosferico.



Figura 4.4: Immagini in luce normale di dagherrotipo A8 prima (foto a sinistra) e dopo (foto a destra) trattamento con plasma atmosferico.

Come evidenziato dal semplice confronto delle fotografie dei dagherrotipi prima e dopo l'intervento (figure 4.1, 4.2, 4.3, 4.4) il trattamento mediante plasma atmosferico si è dimostrato efficiente per il recupero delle caratteristiche visuali dell'immagine dagherrotipica per tutte e quattro le opere trattate. Per raggiungere tale risultato è stata necessaria una prima fase di messa a punto della tecnica, studiando l'effetto delle variazioni delle condizioni sperimentali in particolare sul dagherrotipo A2. Si è studiato quindi l'effetto del tempo di trattamento, della potenza applicata alla torcia, della percentuale di idrogeno e della distanza della torcia dalla lastra.

L'intensità del trattamento è stata modificata soprattutto variando i tempi di permanenza della piuma sulla superficie del dagherrotipo.

Per tale ottimizzazione ci si è avvalsi di metodi analitici non invasivi che consentissero il monitoraggio delle caratteristiche morfologiche e chimiche dei materiali che compongono l'immagine, prima, durante ed al termine del trattamento.

L'esecuzione di analisi con microscopio metallografico, SEM-EDX, profilometro ottico e software SPIP hanno dimostrato il sostanziale mantenimento della morfologia delle particelle di amalgama costituenti l'immagine. Si è inoltre riscontrato che il trattamento con plasma atmosferico provoca una lieve diminuzione della rugosità media (43% in media) della superficie ed una diminuzione della percentuale di zolfo. Questi dati sono in accordo con l'effetto aspettato dall'uso del plasma atmosferico in presenza di idrogeno che genera un ambiente riducente adatto alla conversione del solfuro d'argento, che è il principale prodotto di ossidazione, ad argento metallico. Interessante notare che le indagini condotte preliminarmente sui dagherrotipi tal quali, hanno evidenziato la

presenza di oro indicando che tutti i dagherrotipi studiati avevano subito il trattamento di viraggio. Il dato è stato confermato dal fatto che non si è quasi riscontrata la presenza di mercurio, iniziale componente dell'amalgama, in quanto esso è risultato pressoché totalmente sostituito dall'oro.

In alcune aree dei dagherrotipi A3 e A8 è stata riscontrata la presenza di pigmenti già individuati da una prima analisi visuale. I dati EDX hanno permesso di ipotizzare la presenza sulla lastra A8 di un pigmento a base di Realgar di uso poco documentato nella letteratura dei dagherrotipi. Pertanto, dato che non si conosceva l'effetto del plasma sul pigmento, si sono escluse queste zone dal trattamento.

I dagherrotipi sono stati poi sigillati in montaggi realizzati con materiali di conservazione che permettano di monitorarli e di verificare l'efficacia dei trattamenti a tempi lunghi (fig. 4.5).



Figura 4.5: Montaggio conservativo realizzato su lastra A3.

In conclusione si dimostra come il trattamento con plasma atmosferico a bassa temperatura sia un efficace e adeguato metodo di pulitura dei dagherrotipi in quanto:

1. Non necessita di trattamento del dagherrotipo con soluzioni o reagenti chimici;
2. Consente di dosare l'intensità dell'intervento, anche localmente variando la potenza e/o il tempo di trattamento;

3. Consente di agire localmente evitando ad esempio di intervenire su zone pigmentate;
4. Permette di effettuare trattamenti in tempi brevi;
5. Non provoca la rimozione delle zone degradate bensì la riduzione di ossidi e solfuri a metallo.
6. Non modifica in maniera apprezzabile la morfologia e le proprietà visuali dei materiali che compongono l'immagine.

Va notato che questa è una prima sperimentazione che ha un carattere parzialmente preliminare. Costituisce però una promettente base di partenza per proseguire nello studio dell'applicazione di questa tecnica innovativa.

Tale sperimentazione futura dovrebbe essere rivolta a migliorare il sistema di utilizzo della torcia al fine di rendere il trattamento meno sensibile ai diversi operatori. Andrà inoltre verificato l'effetto del plasma su dagherrotipi di altra manifattura che non presentino viraggio all'oro o con problematiche di degrado differenti da quelle descritte in questo lavoro. Inoltre, prima di estendere il trattamento su larga scala, occorrerà dimostrare come il plasma non danneggi tutti i diversi pigmenti che possono trovarsi sulle lastre e occorrerà verificarne l'efficacia su provini di lastre preparate a nuovo.

5. BIBLIOGRAFIA

Barger M. S., Giri A.P., White W.B., Edmonson T.M., (1986). Cleaning daguerreotypes. *Studies in Conservation*. 31(1): 15-28.

Barger M.S., Messier R. (1983). Gilding and sealing Daguerreotypes. *Photographic Science and Engineering*. 27 (4): 141-146.

Barger M.S., Messier R., White W.B. (1982)a. A physical model for the daguerreotype. *Photographic Science and Engineering*. 26 (6), 285-291.

Barger M.S., Krishnaswamy S.V., Messier R. (1982)b. The Cleaning of daguerreotypes: Comparison of cleaning methods. *Journal of the American Institute for Conservation*. 22(1): 13-24.

Barger M.S., Smith D.K., White W.B. (1989). Characterization of corrosion products on old protective glass, especially daguerreotype cover glasses. *Journal of Material Science*. 24(4): 1343-1356.

Barger M.S., White W.B. (1991) *The Daguerreotype: Nineteenth-Century Technology and Modern Science*. Washington and London, The Johns Hopkins University Press.

Boselli M, Chiavari C., Colombo V., Ghedini E., Gherardi M., Martini C., Rotundo F., Sanibondi P. (2013) Atmospheric pressure non-thermal plasma cleaning of 19th century daguerreotypes. *Plasma Science*. 1:1-5.

Centeno S.A., Meller T., Kennedy N., Wypyski M. (2008). The daguerreotype surface as a SERS substrate: Characterization of image deterioration in plates from the 19th century studio of Southworth & Hawes. *Journal Of Raman Spectroscopy*. 39(7): 914-921.

Chiesa G. e Gosio P.(2014). *Dagherrotipia, Ambrotipia, Ferrotipia. Positivi unici e processi antichi nel ritratto fotografico*. Youcanprint.

Cooper M. (1998). *Laser cleaning in conservation: an introduction*. Oxford, Butterworth Heineman.

Daffner L.A., Kushel D., Messinger J.M. (1996). Investigation of a surface tarnish found on 19th century daguerreotypes. *Journal of the American Institute for Conservation*. 35(1): 9-21.

Daguerre J.L.M. (1840). *Historique e description des procedes du Daguerreotype par Daguerre, Paris 1839*. Roma, A. Monaldi.

Daniels V. (1981). Plasma reduction of silver tarnish on daguerreotypes. *Studies in Conservation*.

26(2): 45-49.

Da Silva E., Robinson M., Evans C., Pejovi Mili A., Heyda D.V., (2010). Monitoring the photographic process, degradation and restoration of 21st century Daguerreotypes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 25:654-651.

Edmonson T.M, Barger M.S. (1993). The examination, surface analysis and retreatment of eight daguerreotypes wich were thiourea cleaned in 1977. *American Institute for Conservation photographic materials group*. 5: 14-26.

Falzacappa E.V. (2011). *Studio della rimozione mediante plasma atmosferico di prodotti polimerici di sintesi da superfici lapidee*, M.Sc.Thesis, Cà Foscari.

Golovlev V.V., Gresalfi, M.J., Miller, J.C., Romer, G., Messier, P. (2000). Laser characterization and cleaning of nineteenth century daguerreotypes. *Journal of Cultural Heritage*. 1 (1): 139-144.

Goras B.T., Ioanid E. G. (2010). Optical evaluation of heritage silver coin plasma cleaning using statistical methods. *Optoelectronics and Advanced Materials*. 4(12): 2157-2161.

Griem H.R. (1962). High Density corrections in plasma spectroscopy. *Physical Review*. 128(3): 997– 1003.

Griem H.R. (1963) Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy. *Physical Review*. 131(3): 1170-1176.

Guadagnini W. (2000). *Fotografia*. Bologna, Zanichelli.

Ioanid E.G., Ioanid A., Rusu D.E., Popescu C.M., Stoica I. (2011). Surface changes upon highfrequency plasma treatment of heritage photographs. *Journal of Cultural Heritage*. 12(4): 399-407.

Jacobson L., Leyshon W. (1974). The daguerreian measles mistery. *Graphic Antiquarian* 1: 14-15.
Kunicki J.J., Goldfinger. (2008). Unstable historic glass: symptones, causes, mechanisms and conservation. *Reviews in conservation*. 53(2): 47-60.

Lavédrine B. (1989). Le Daguerreotype (1839-1860). *Conservation-restauration des biens culturels. Revue de l'ARAAFU*. 1: 29-38.

Lieberman M.A., Lichtenberg A. (1994). *Pinciples of plasma discharges and materials processing*. New York, Wiley.

Moisan M., Calzada M.D., Gamero A., Sola A. (1996). Experimental invetstigation and characterization

of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface wave sustained discharge at atmospheric pressure. *Journal of Applied Physics*. 80(1): 46– 55.

Papadopoulou O., Novakovic J., Vassiliou P., Filippaki E., Bassiakos Y. (2013). Chemical corrosion by chlorides on ancient-like bronzes and treatment by hydrogen glow discharge plasma. *Appl Phys A*. 113 (4): 981-988.

Pobboravsky I. (1978). Daguerreotype preservation: the problems of tarnish removal. *Technology and conservation*. 1: 40-45.

Residori L. (2009). *Materiali fotografici, processi e tecniche, degradazione, analisi e diagnosi*. Padova, Il prato.

Robinson, M. (2005). A Style peculiar to Themselves: An investigation into the Techniques of Southworth and Hawes. In Romer G.B., Wallis B. (ed.) *Young America. The daguerreotypes of Southworth and Hawes*. New York, International Center of Photography: 489-493.

Stefan R. (1989). *L'arte della dagherrotipia*. Milano, Rizzoli.

Stulik D., Kaplan A., Khanjian H. (2013). The first scientific investigation of Niepce's images from UK and US collections: image layer and image formation. *The image Science Journal*. 61(8): 602-628.

Swan A. (1978). Conservation Treatments for photographs: a review of some of the problems, literature and practices. *Image*. 21(2): 24-31.

Swan A. (1981). The preservation of daguerreotypes. *AIC Preprints. The american institute for conservation of historic and artistic works*. 9: 249-256.

Swan A., C.E. Fiori, Heinrich K.F.J. (1979). Daguerreotypes: A study of the plates and the process. *Scanning Electron Microscopy*. 1: 411-424.

Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P.(2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part.B*. 61: 2-30.

The Massachusset register: A state record, for the year 1852. Boston, George Adams.

Turovets I., Maggen M., Lewis A. (1998). Cleaning of daguerreotypes with an excimer laser. *Studies in Conservation*. 43(2): 89-100.

Viaro A. (2007). *Nuove tecnologie per l'ottenimento di film polimerici ad elevate proprietà barriera ai*

gas per applicazioni nel campo del packaging, M.Sc. Thesis, Civen.

Wiegandt R. (2014). A glimpse into a program of current scientific daguerreotype research. *The daguerrean society Quarterly*. 1: 6-11.

Wiegandt R., Meller T. (2006). Advances in Daguerreotype Conservation: The Conservation Program for the Exhibition, "Young America: The Daguerreotypes of Southworth & Hawes". *Topics in photographic preservation*. 12: 37-47.

Letteratura consultata

B. Newhall, "Il dagherrotipo: lo specchio dotato di memoria", Giulio Einaudi editore, pag. 36-57.

Barcella C. (2009) *The conservation project of the manila daguerreotypes*. New York, George Eastman House.

Barger M.S. (2013) Mirrors with memory. What gives daguerreotypes their strange optical qualities? *The Sciences*. 26(3): 46- 51.

Barger M.S., Giri A.P., White W.B, Ginell W.S., Preusser F. (1984)b Protective Surface Coatings for Daguerreotypes. *Journal of the American Institute for Conservation*. 24(1):40-52.

Barger M.S., Krishnaswamy S.V., Messier R., (1082) The cleaning of daguerreotypes: Physical sputter cleaning. *The American Institute for Conservation of historic and artistic works*. 22(1):13-24

Barger M.S., Messier R., White W.B. (1984)a Nondestructive Assessment of Daguerreotype Image Quality by Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Studies in Conservation* 29(2): 84-86.

Barger, M.S., Messier R., White W.B. (1982) A physical model for the Daguerreotype. *Photographic Science and Engineering*. 26(6): 285-291.

Batchen G. (1999) *Burning with desire, the conception of photography*. Cambridge, MIT Press paperback edition.

Bresson A.C. (1989) *La conservation des daguerreotypes: Examen de quelques problemes et de leurs solutions hystoriques*. Paris, Paris et le daguerreotype.

Buerger J.E. (1989) *French Daguerreotypes*". Chicago, The university of chicago press.

Cartier-Bresson A. (2008). *Le Vocabulaire technique de la photographie*. Parigi, Marval.

Casoli A., Fornaciari S. (2014) An analytical study on an early twentieth-century Italian photographs collection by means of microscopic and spectroscopic techniques. *Microchemical Journal*. 116: 24-30.

Emmanuelle A.M., Chen Y., Kohanek J., Dong Y., Centeno S.A. (2015) Exposing the sub-surface of historical daguerreotypes and the effects of sulfur-induced corrosion. *Corrosion Science*. 94:438-

444.

Facini M., Heller D., Jenkins A., King T., Orlandini V., Salazar M., Shockey L. H, Swerda K., Vignai A. (2001) Photographing Ultra-Violet Fluorescence with Digital Cameras. *Western Association for Art Conservation*. 23(2):1-7.

Gernsheim H. and A. (1969) *L.J.M. Daguerre, The History of the Diorama and the Daguerreotype, second revised edition with 124 illustration*. New York, Dover publications,.

Gill A.T., (1974) The daguerreotype. *Royal photographic society*. 1:1-8.

Gregory E.A., Parayil M., DeRoo C.S., Mansfield J.F.(2007) Daguerreotypes and focused ion beams a novel route to restoration? *Acta Microscopica* 16(1):86-87.

Hogan D.L., Golovlev V.V., Gresalfi M.J., Chaney A.J., Feigerle C.S., Miller J.C., Romer G., Messier P. (1999) Laser Ablation Mass Spectroscopy of Nineteenth Century Daguerreotypes. *Applied Spectroscopy*. 53(10): 1161-1168.

Koch M. S., Sjøgren, A. (2010) Treatment of daguerreotypes using hydrogen plasma. *Issues in the Conservation of Photographs*. 1: 260-265.

Konkol R.N., Bernier B., Bulat E., Mitchell R., (2011) Characterization of Filamentous Accretions On Daguerreotype Surfaces. *Journal of the American Institute for Conservation*. 50(2): 149-159.

Laver M.L., Rempel S.(1981) A study of daguerreotype cleaning solutions. *Icom committee for conservation. 6th triennial meeting, Ottawa, 21 - 25 September 1981. Preprints*. 4: 81/23/1-1-81/23/1-9.

Lundgren A. (2005) *The History and Conservation of Coated Daguerreotypes, Coatings on Photographs: Materials, Techniques, and Conservation*. American Institute for Conservation, Constance McCabe.

Monnier J. (1993) *Memoire de fine d' etudes les daguerreotypes du Musee de L'Homme: exemples de restauration, possibilites et limites mise au point des conditions de nettoyage electrolytique d' eprouvettes "daguerreotypes"*. Parigi, Institut Francais de Restauration des Oeuvres d 'Art.

Nora K.W., Centeno S. (2014) Research and Practice: Using Scientific Investigation to Inform Daguerreotype Care. *The Daguerreian Society Quarterly* 26(2): 8–10.
Paris et le daguerreotype (1989) Paris, Musees.

Ravenswaay C.V. (1956) An improved method for the restauration of daguerreotypes. *Image*.

5(7):156-158.

Ravines P., Wiegandt R., Hailstone R., Romer G. (2007) Optical and surface metrology applied to daguerreotypes. *Conservation Science*. 1:131-138.

Ravines P., Wiegandt R., Wichern C.M. (2008) Surface characterisation of daguerreotypes with the optical metrological technique of confocal microscopy. *Surface Engineering*. 24(2):138-146.

Schutze A., Jeong Y.J., Babayan S.E., Park J., Selwyn G.S., Hicks R.F.(1998)The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *Plasma Science*. 26(6):1685-1694.

Tragni C.B., Chen J.J., Kushel D. (2005) The Use of ultraviolet-induced visible fluorescence for examination of photographs. *Advance Residency program in Photograph Conservation*. 1:2-54.

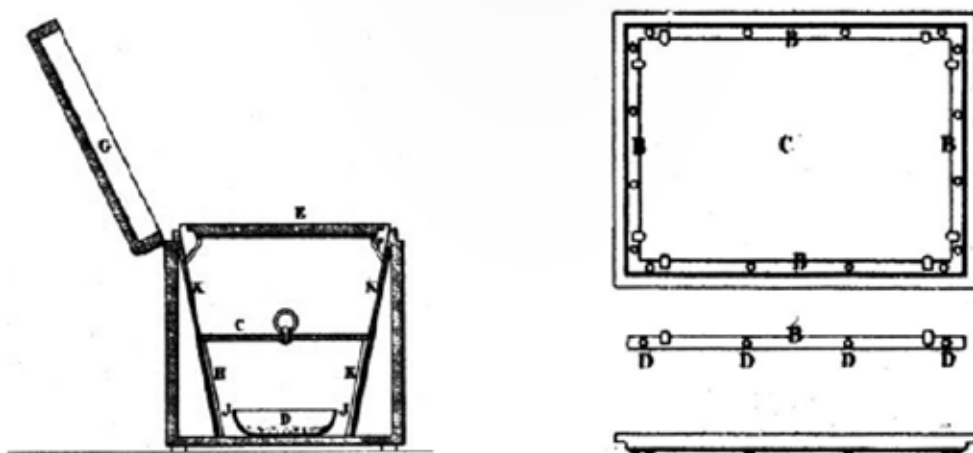
Sitografia

- [1] http://issuu.com/daguerreobase/docs/daguerreobase_booklet_italian_versi 24/10/2015
- [2] <http://photo.net/film-and-processing-forum/00YFcA?start=10> 26/10/2015
- [3] <http://www.daguerreobase.org/it/type/06430f3c-fd35-0523-868b-f50f880accfe> 13/11/2015
- [4] <http://www.daguerreobase.org/it/type/42ac9f60-fff7-69b6-c0e5-18848fc1445a> 14/11/2015
- [5] <http://www.daguerreobase.org/it/> 24/12/2015
- [6] <http://www.daguerreobase.org/it/type/17fe7b30-aac3-5f4a-b62a-a0d0f17ea19e> 15/01/2016
- [7] <http://www.nadir-tech.it/it/> 24/9/2015
- [8] <http://www.gri.it/storia-della-fotografia/dagherrotipia-daguerreotype/111-daguerreotype-hallmars-table-tavola-di-identificazione-e-classificazione-punzoni-per-dagherrotipia.html> 28/01/2016
- [9] <http://www.conservation-us.org/about-us/core-documents/code-of-ethics-and-guidelines-for-practice#.VrKDZFJ43hN> 24/10/2015

6. APPENDICE

Immagini e attrezzature usate per la produzione di dagherrotipie tratte dal manuale di L. J. M. Daguerre, *'Description pratique du procédé nommé le daguerréotype'* (1839), A. Beuf.

Figura 6.1

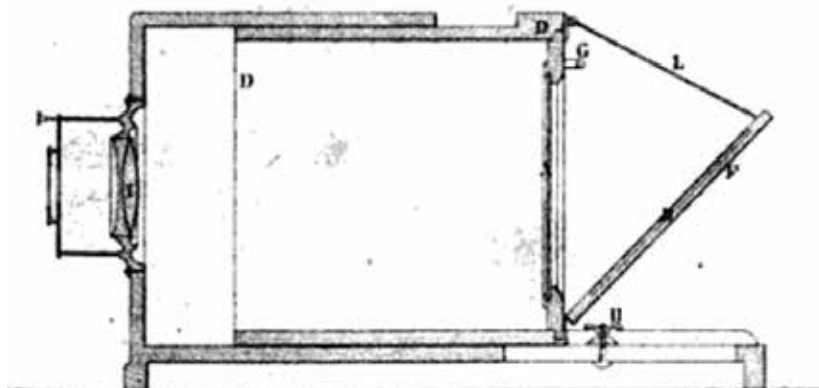


La tavola ritrae parte dell'attrezzatura utilizzata nella fase di sensibilizzazione della lastra. A sinistra lo schema del contenitore per l'evaporazione dei cristalli di iodio e a destra è ritratta la cornice di sostegno della lastra.

La cornice (C) si aggancia alla lastra attraverso 4 strisce metalliche (B), che devono avere uno spessore simile a quello del supporto. La lastra viene fissata alla cornice attraverso dei piccoli chiodi inseriti nei fori (D) con l'aiuto di un martello.

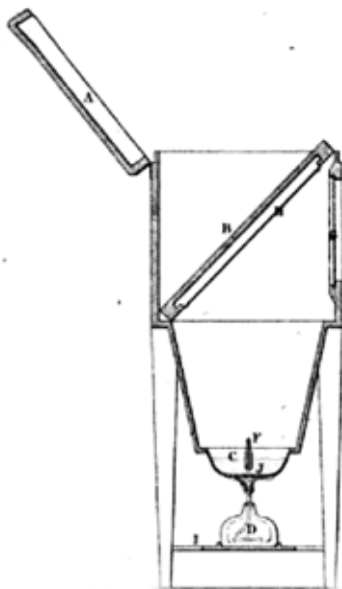
In D si descrive la vaschetta per i cristalli di iodio, in C un'antina per la chiusura della parte inferiore del box, utilizzata per concentrare i vapori di iodio prima di sensibilizzare la lastra e in E la cornice di supporto per la lastra. All'interno del box vi è un ulteriore contenitore a forma di piramide rovesciata in legno (K). In G si descrive il coperchio esterno per la chiusura della scatola.

Figura 6.2



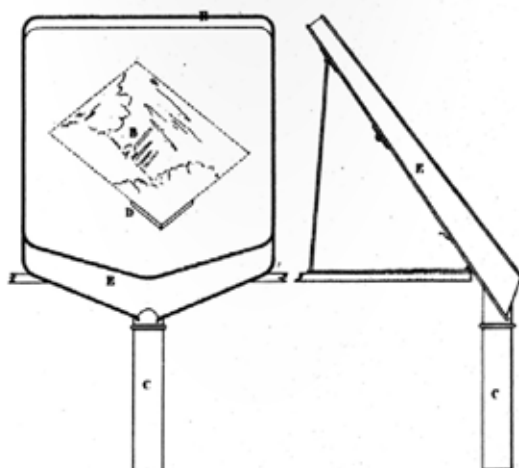
Viene illustrata la sezione laterale della camera oscura usata per la fase di esposizione. In G si descrive il supporto per la lastra e L l'apertura dell'antina per l'inserimento (F). In D è rappresentato uno specchio per il raddrizzamento dell'immagine.

Figura 6.3



In quest'immagine si ritrae l'illustrazione della sezione laterale del contenitore per lo sviluppo con vapori di mercurio. In A si ritrae il coperchio del contenitore, in B un porta lastra con apposite scanalature per l'inserimento, in C la zona per l'inserimento del mercurio e in D la lampada ad alcool. In E è rappresentato il termometro e in I un supporto per la lampada ad alcool.

Figura 6.4



In figura si illustra una bacinella inclinata per il lavaggio finale della lastra (E). In B si descrive la lastra dagherrotipica, in D una cornice porta lastra e in C foro di fuoriuscita dell'acqua.

7. RINGRAZIAMENTI

Ringraziamenti professionali

Questo lavoro di tesi ha previsto una lunga sperimentazione e programmazione, molte sono state le persone che hanno contribuito alla sua realizzazione.

Per prima cosa desidero ringraziare il professor Ugo, mio relatore, che con la sua calma e pazienza mi ha affiancato in tutta la durata del lavoro, dalla sperimentazione pratica alla stesura della tesi e ne ha permesso la riuscita, mettendomi a disposizione tutto il materiale.

Un sentito ringraziamento va anche alla dottoressa Sandra Maria Petrillo, mia correlatrice che grazie alla sua profonda conoscenza dell'argomento mi ha permesso di apprezzare la materia, di toccare con mano un'infinità di dagherrotipi permettendomi di svolgere uno stage nel suo studio nell'ambito del progetto europeo "Daguerreobase".

Un ringraziamento speciale va a Michael Ongaro che mi ha aiutato enormemente nella prima fase di caratterizzazione introducendomi nel mondo del SEM e a tutto i componenti del laboratorio LSE, prof. Ligia Moretto, prof. Angela M. Stortini, Chiara Gaetani, Fabio Bottari e Giulia Pecchielan che indirettamente hanno contribuito alla riuscita della tesi.

Un sentito ringraziamento va anche alla professoressa Sabrina Manente che con la sua pazienza mi ha avvicinato al mondo della microbiologia e mi ha permesso di effettuare prelievi e inoculazione delle muffe riscontrate sulle lastre.

La parte pratica della tesi, ossia la vera e propria sperimentazione si è potuta realizzare grazie alla collaborazione con la società Nadir s.r.l con sede presso i laboratori della Venetonanotech al Vega a Marghera.

Un grande ringraziamento va a Paolo Scopece che mi ha permesso di sperimentare questa nuova tecnologia del plasma atmosferico e mi ha indirizzato nelle varie fasi della sperimentazione, e a Emanuele Verga Falzacappa e alla sua infinita pazienza durante le lunghe giornate passate in laboratorio.

Un ringraziamento va anche ad Alessandro Patelli che mi ha indirizzato nella sperimentazione e permesso di utilizzare strumentazioni specifiche come il profilometro ottico.

Per quanto riguarda la parte dei rimontaggi delle lastre dopo il loro trattamento, uno speciale ringraziamento va agli studenti che hanno frequentato il workshop sulla dagherrotipia tenuto dalla Dott.ssa S.M.Petrillo: Kaddi Sikka, Preservation Department, Film Archive di Talin, e Anna Huňková e Lenka Lesenská, studenti della dottoressa Petra Vávrová, insegnante di chimica applicata al FAMU Academy di Praga che con la loro magica abilità da restauratori hanno permesso di concludere il lavoro sulle lastre trattate con la creazione di montaggi appositi.

Ringraziamenti personali

Sono tante le persone che al di fuori dell'ambiente universitario hanno permesso la riuscita di questa tesi, essenziale è stata soprattutto la fase di sostegno morale!!!!

Un primo ringraziamento va ai miei genitori Marta e Pietro che fin dall'inizio hanno sempre supportato le mie passioni, prima fra tutte la fotografia, credendo fin dall'inizio in questo lavoro di tesi.

Nicolas che ha permesso che non perdessi il lume della ragione dandomi tutto l'amore possibile in questi mesi. Le mie amiche più strette Giulia e Anna che mi hanno fatto ridere anche nei momenti più difficili. Chiara che ormai mi conosce più di me stessa e le sue magnifiche perle di saggezza rubate a Osho.

Un grande ringraziamento va a tutti i molesti che mi hanno permesso di non dimenticarmi cosa voglia dire far festa in questi lunghi mesi, Lucia, Vale, Ale, Cesco, Paolo, Don e all'osteria del Cason per avere sempre una selezione accurata di vini nei momenti difficili.

E i miei amici d'infanzia veronesi che hanno reso sempre piacevole il ritorno in terra natale, Dave, Chicca, Meg, Nick, Bosca, Vale e Jenni.

Un grazie alla pazienza di Masa, Fede e Laura per l'impaginazione.

E infine come se non bastasse ringrazio tutte le mie RVL che hanno permesso di sfogarmi e divertirmi a suon di lividi sui nostri amici tessuti, Emma, Giovanna, Giorgia, Nina, Vale, Veronica, Nastasia, Giulia e Masa!

Vi voglio bene !