



# LA CONSERVAZIONE PREVENTIVA NEGLI ARCHIVI FOTOGRAFICI *-l'aspetto chimico-*

*Daniela Simonetta Palazzi*

# ALTERAZIONI CHIMICHE DEL MATERIALE FOTOGRAFICO



AFN Fondo I-Buga diap. 14701 (1976)

«La conservazione preventiva negli archivi fotografici»

Roma, 27-30 novembre 2017

# Tradotto in termini chimici

**Tempo**= instabilità termodinamica dei materiali

**Microclima**= dipendenza della velocità delle reazioni chimiche dalla temperatura

**Umidità**= H<sub>2</sub>O, reagente chimico

**Composizione dell'aria**= presenza di inquinanti acidi, ossidanti, polveri

**Materiali di conservazione**= custodie inadatte (carta/cartone acidi, legni, plastiche non traspiranti e/o instabili...)

**Uso**= agenti chimici durante la manipolazione

# QUALI SOSTANZE SONO NOCIVE PER LE FOTOGRAFIE?



ACIDI

OSSIDANTI

ALTRE

SOSTANZE

Abbiamo più volte ribadito che una fotografia è un oggetto composito e in quanto tale caratterizzato, a seconda della tecnica, da differenti materiali costituenti. Tra i più noti supporti e leganti delle immagini argentiche ricordiamo:

S  
U  
P  
P  
O  
R  
T  
I

- **METALLI** ➡ **Dagherrotipi, ferrotipi**
- **POSITIVI SU CARTA**
- **NEGATIVI SU FILM PLASTICO** ➡ **Nitrato di cellulosa, acetato di cellulosa, poliestere**
- **NEGATIVI SU LASTRA DI VETRO**

L  
E  
G  
A  
N  
T  
I

- **GELATINA** (su carta, film plastici, vetro)
- **ALBUMINA** (su carta)

# L'acqua e i materiali igroscopici

Come già è stato detto, la molecola  $H_2O$  gioca un ruolo importante nell'equilibrio tra oggetto e ambiente. Un materiale igroscopico (e i supporti di natura organica nonché i leganti visti prima lo sono) è in grado di assorbire acqua e di cederla secondo un equilibrio che dipende dalla sua natura chimica e dall'umidità relativa dell'ambiente. L'assorbimento/desorbimento di acqua causano a loro volta un aumento/contrazione di volume del materiale, che avviene in misura differente per ogni materiale; ne consegue che un oggetto formato da due materiali accoppiati che presentano una superficie di vincolo tra loro (supporto primario e legante dello strato immagine), adattandosi diversamente alla variazione igrometrica subirà una distorsione nella forma (curvatura, ondulazione, imbarcamento).

# H<sub>2</sub>O come reagente chimico

## La corrosione dei metalli

Può avvenire a umido e coinvolge l'ossigeno atmosferico, attaccando i metalli (es: Fe dei ferrotipi, se esposto all'aria a causa di graffi o distacchi) formando ossidi e idrossidi (ruggine)

## Le reazioni di idrolisi

Sono uno dei più importanti processi di degradazione dei supporti e leganti di natura polimerica.

# Cosa sono i polimeri

Sono molecole caratterizzate da una struttura a catena in cui si ripete sempre uguale una determinata specie chimica (detta monomero). Possiamo immaginarle come collane, in cui un'unità (la singola perla) è legata ad altre perle uguali per tutta la lunghezza della collana

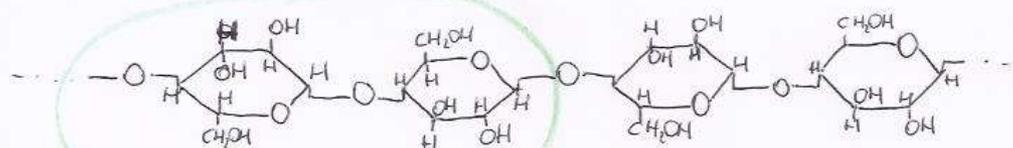


struttura lineare

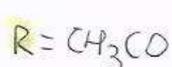
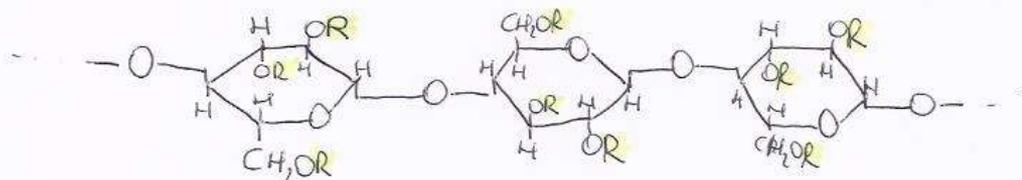


struttura ad elica

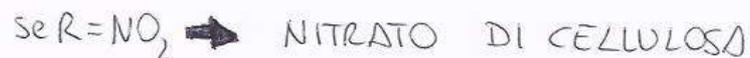
# I polimeri nella fotografia



CELLULOSA



TRI-ACETATO DI CELLULOSA



# Le reazioni di idrolisi acida

- Avvengono per azione di  $H_2O$  e sono catalizzate da acidi
- La reazione comporta scissione della catena , come se si spezzasse il filo che unisce le perle della collana. In realtà si rompono i legami tra i monomeri.
- Nel caso dell'acetato di cellulosa, si liberano inoltre molecole di acido acetico, che catalizzano la reazione stessa e sono pericolose per la stabilità delle altre fotografie conservate in archivio.
- Nel caso del nitrato di cellulosa si liberano ossidi di azoto, che con l'umidità atmosferica si trasformano in acido nitrico, ancora una volta promotore di reazioni di degradazione delle altre fotografie
- Anche la gelatina può subire idrolisi acida, fino alla solubilizzazione (diventa colla!)
- A causa dell'idrolisi i supporti si infragoliscono.

# Le reazioni di idrolisi acida/ degradazione del nitrato di cellulosa

Nel complesso di reazioni che caratterizza il degradarsi della pellicola in nitrato di cellulosa il rilascio dei nitrogruppi sotto forma di diossido di azoto,  $\text{NO}_2$ , causa la colorazione ambrata del supporto . Con il progredire della reazione, autocatalitica, si passa attraverso il rammollimento del supporto, che forma poi una massa unica, ricoperta da un fluido vischioso.

Nello stadio finale della degradazione la pellicola diventa parzialmente o totalmente una massa polverosa, infiammabile.

Una descrizione del fenomeno è data in :

[http://www.amianet.org/sites/all/files/Nitrate\\_MSDS%20\(1\).DOC](http://www.amianet.org/sites/all/files/Nitrate_MSDS%20(1).DOC)

[https://www.kodak.com/motion/support/technical\\_information/storage/storage\\_and\\_handling\\_of\\_processed\\_nitrate\\_film/default.htm](https://www.kodak.com/motion/support/technical_information/storage/storage_and_handling_of_processed_nitrate_film/default.htm)

# Le pellicole in nitrato devono:

- Essere digitalizzate in via prioritaria
- Essere isolate da altri materiali
- Essere levate dai contenitori chiusi e dai contenitori metallici
- Essere conservate lontano da fonti di innesco degli incendi (fonti di calore, scintille, materiali ossidanti...)
- Essere conservate a temperatura bassa (celle frigorifere)

# Problemi di conservazione delle pellicole a base acetato

**La sindrome dell'aceto** = Reazione di idrolisi dell'acetato di cellulosa

L'idrolisi acida sviluppa acido acetico secondo la reazione:



L'acido acetico è riconoscibile dal caratteristico odore di aceto

Se l'estere è misto (acetato/propionato o acetato/butirrato) l'idrolisi sviluppa anche:

acido propionico  $CH_3-CH_2-COOH$

e/o acido butirrico  $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

La reazione è **catalizzata da acidi** e favorita da alta umidità e alta temperatura. Segue una cinetica non lineare: ad un certo istante, corrispondente ad una certa concentrazione di acido acetico, il meccanismo diventa **autocatalitico**.

# Ossidazione

Le reazioni di ossidazione nella cellulosa trasformano i gruppi alcolici (OH) in gruppi carbonilici C=O. La presenza di molti doppi legami in particolari posizioni della molecola comporta variazioni di colore, ingiallimento.

L'ossidazione può anche spingersi a formare un gruppo carbossilico (COOH), dalle caratteristiche acide. Questo può indurre idrolisi di supporto.

Anche nelle pellicole l'ossidazione segue meccanismi complessi e comporta ulteriore instabilità dei supporti.

Sulla gelatina dello strato immagine l'ossidazione può portare alla formazione di nuovi legami tra le catene polimeriche, portando ad cambiamenti di colore (imbrunimento).

# OSSIDAZIONE - l'immagine

## Lo specchio d'argento

è un'alterazione dovuta all'ossidazione dell'argento metallico



- Gli ioni argento sono in grado di migrare in seno al legante e reagire precipitando, ad esempio come solfuro, oppure ridursi e tornare sotto forma di Ag metallico, ma non nel posto di origine. Il risultato è lo sbiadimento dell'immagine e la formazione di un velo superficiale di Ag metallico (lo specchio).
- Perché avvenga questo processo occorre:
  - Un ossidante
  - Acqua (umidità)
  - Un mezzo che permetta il movimento degli ioni, supportando l'umidità: nelle carte salate (prive di legante) lo specchio non si forma

# Le albumine

Le stampe all'albumina sono state prodotte trattando la carta con albume d'uovo precedentemente sbattuto e fatto riposare. Il legante ha lo scopo di non permettere la coalescenza delle particelle di Ag.

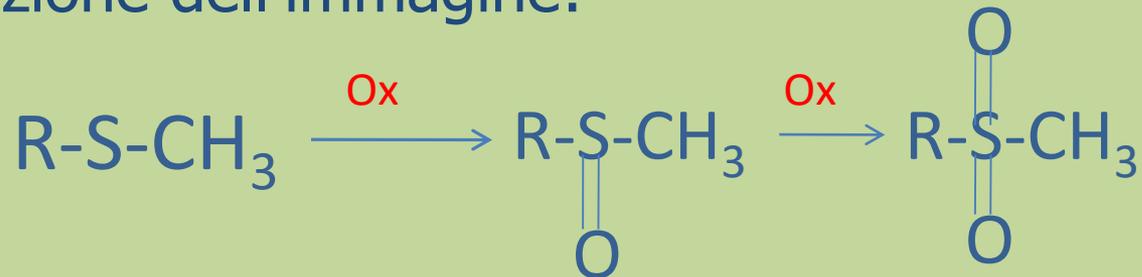
L'albume d'uovo è formato per il 90% circa da acqua, per quasi tutto il restante 10% da proteine. Man mano che il legante asciuga, l'acqua si allontana e rimane uno strato proteico sulla superficie della carta.

# Le albumine

| PROTEINA    | Elementi costituenti     |
|-------------|--------------------------|
| OVALBUMINA  | C, H, O, N, <b>S</b> e P |
| CONALBUMINA | C, H, O, N, <b>S</b>     |
| OVOMUCOIDE  | C, H, O, N, <b>S</b>     |
| LISOZIMA    | C, H, O, N, <b>S</b>     |

# Le albumine - ossidazione

Lo zolfo degli amminoacidi costituenti le proteine può ossidarsi, causando la formazione di doppi legami con variazioni di colorazione dell'immagine:



# Altre sostanze causa di deterioramento

H<sub>2</sub>S e solfuri organici, formaldeide, ossidi di zolfo e di azoto, solventi, VOCs  
Formaldeide, CH<sub>2</sub>O, può rapidamente trasformarsi in acido formico (per ossidazione, diventando agente corrosivo).

La formaldeide inoltre può ridurre ioni argento dello strato di un'immagine argentica (presenti per ossidazione) ad argento colloidale, portando a sbiadimento dell'immagine.

Solventi:

Alcoli, esteri, chetoni possono penetrare nella gelatina, danneggiando l'immagine . Possono inoltre penetrare ossidanti, causando lo sbiadimento dell'immagine)

Solfurazione dell'immagine (reazione con H<sub>2</sub>S o solfuri) può anche essere causata da un inadeguato lavaggio dell'immagine in fase di fissaggio. Residui di iposolfito possono decomporsi e reagire formando solfuro d'argento con l'Ag dell'immagine causando macchie gialle.