

# I MATERIALI FOTOGRAFICI

## DALLE TECNICHE STORICHE AL DIGITALE



Istituto centrale  
per il restauro e la conservazione  
del patrimonio archivistico e librario

*a cura di Donatella Matè e Maria Carla Sclocchi*

**AA.VV.**, 1985. *Luce, colore, materia*. Le Scienze Quaderni, 21.

**AA.VV.**, 1994. *Il colore*. Le Scienze Quaderni, 8.

**AA.VV.**, 2001. *ABC della fotografia*. Newton & Compton Editori, Roma.

**Frova A.**, 1984. *Luce colore visione*. Editori Riuniti, Roma.

**Kowaliski P.**, 1972. *Applied photographic theory*. John Wiley & Sons, New York.

**Missori M.**, 2007. Elementi di tecnica fotografica propedeutici al restauro fotografico. In: "Libri e documenti - Le scienze per la conservazione e il restauro". M. Plossi & A. Zappalà (eds), Biblioteca Statale Isontina, Edizioni della Laguna, Gorizia, pp. 537-569.

**Oleari C.**, 1998. *Misurare il colore*. Hoepli, Milano.

**Palazzi S.**, 1995. *Colorimetria*. Nardini Editore, Firenze.

**Segre E.**, 1996. *Personaggi e scoperte della fisica classica*. Mondadori Editore, Milano.

**Weiss R.J.**, 2005. *Breve storia della luce - Arte e scienza dal rinascimento ad oggi*. Edizioni Dedalo, Bari.

## 1.2 La formazione dell'immagine in bianco e nero

G.E. Gigante, L. Residori

Lo scopo dello sviluppo è quello di ridurre i cristalli esposti completamente ad argento metallico in un tempo breve per quanto possibile, senza modificare quelli non esposti [Kowalisky, 1973].

È nell'uso comune quello di distinguere i processi fotografici in due principali tipologie: quella ad annerimento diretto (*printing out process*) e quella a sviluppo (*developing out process*). A queste si aggiunge il metodo chiamato a "sviluppo fisico", che come si vedrà, non è quasi mai, in pratica, impiegato da solo [Kowalisky, 1973]. Il primo consiste essenzialmente nella preparazione artigianale o industriale di materiali fotografici ai sali di argento che, una volta esposti alla luce solare, danno luogo alla formazione di una immagine monocromatica con sfumature di colore leggermente diverse, ma comunque in genere comprese tra tonalità leggermente gialline e altre un po' più rosse. L'immagine è prodotta sul supporto fotosensibile (presenza di sali di argento) interponendo sagome più o meno sottili anche di spessore variabile, ad esempio un elemento naturale come foglie o petali sottili, oppure interponendo una carta salata tra un negativo di carta cerata ed una carta salata prodotta per la stampa, oppure ancora mettendo a contatto un negativo di vetro (emulsione fotografica all'albumina o al collodio) su una carta da stampa salata o una carta da stampa all'albumina.

Il secondo, quello detto a sviluppo, implica l'uso di prodotti chimici in grado di ridurre ad argento metallico alcuni sali di argento attivati dalla luce, di soli-

to indicati con un asterisco:  $AgX^*$ . X sta ad indicare un generico alogenuro, cioè cloruro ( $Cl^-$ ), bromuro ( $Br^-$ ) o ioduro ( $I^-$ ). Gli alogenuri sottoposti ad illuminamento in fase di esposizione danno luogo alla formazione dell'immagine latente; a contatto con lo sviluppo riducente formano, nell'ambiente alcalino attivatore del processo, argento metallico dando luogo ad una immagine in bianco e nero con diverse densità ottiche in funzione della maggiore o minore quantità dell'argento prodotto.

Il processo ad annerimento diretto può essere così schematizzato:

- esposizione alla luce solare;
- formazione dell'immagine latente;
- formazione dell'immagine visibile mediante annerimento diretto;
- viraggio;
- lavaggio;
- fissaggio;
- lavaggio;
- asciugatura.

Il processo a sviluppo richiede l'impiego di prodotti chimici (rivelatori) che, per le loro proprietà riducenti, sono in grado di formare un'immagine visibile in bianco e nero costituita da argento metallico sotto forma di filamenti.

- Il processo a sviluppo prevede:
- esposizione alla luce solare o artificiale;
  - formazione dell'immagine latente;
  - sviluppo chimico dell'immagine;
  - lavaggio;
  - arresto;

- lavaggio;
- asciugatura.

Alcune fasi sono evidentemente comuni al primo ed al secondo processo (Tab. 5).

### 1.2.a Processo ad annerimento diretto

Il processo ad annerimento diretto ha inizio con l'attivazione dell'alogenuro di argento  $AgX^*$  e la conseguente fotolisi del sale di alogenuro:



La reazione è detta di fotolisi; la gelatina è un accettore di alogeno. Le particelle di argento che si formano con l'annerimento hanno piccole dimensioni: l'immagine ha una risoluzione piuttosto elevata a tutto vantaggio della qualità dell'immagine della stessa.

In questo processo è frequente l'uso di soluzioni di viraggio come parte integrante del metodo; gli elementi in soluzione maggiormente utilizzati per il viraggio erano l'oro ed il platino; il fissaggio dell'immagine doveva necessariamente essere effettuato solo dopo il viraggio.

Tra le stampe più note prodotte mediante annerimento diretto si citano, oltre al disegno fotogenico, le carte salate (negativi e positivi), le stampe all'albumina (Fig. 6) e gli aristotipi.

Le particelle di argento che formano l'immagine ad annerimento diretto hanno dimensioni piuttosto ridotte a confronto con i filamenti di argento che si for-

Tabella 5  
Schema del processo ad annerimento diretto e di quello a sviluppo chimico

PROCESSO AD ANNERIMENTO DIRETTO	PROCESSO A SVILUPPO
Esposizione	Esposizione
Immagine latente	Immagine latente
Formazione dell'immagine visibile (Annerimento diretto)	Formazione dell'immagine visibile (Sviluppo chimico)
Lavaggio	Arresto
Viraggio	Fissaggio
Fissaggio	Lavaggio
Lavaggio	Asciugatura
Asciugatura	



Fig. 6  
Stampa all'albumina  
(Ed. ne Alinari)  
P.2. N.° 4380. Firenze -  
Palazzo Riccardi.  
La Giustizia, dettaglio  
del soffitto.



mano nel processo a sviluppo.

L'immagine delle stampe all'albumina è formata, infatti, da piccole particelle di argento colloidale disperse nel legante, di forma approssimativamente sferica e di maggiore densità negli strati più superficiali. Il colore delle stampe all'albumina può dipendere dalle dimensioni e dalla forma delle particelle.

### 1.2.b Processo a sviluppo

Il processo a sviluppo è reso in parte più complesso per il maggiore impiego di prodotti chimici tossici, nocivi o speciali. Diversamente dal processo diretto, l'immagine non si forma gradualmente per esposizione alla luce solare, come avviene ad esempio per produrre una stampa su carta salata o all'albumina, ma soltanto dopo il trattamento di sviluppo chimico (rivelatore). In questo caso la fase di esposizione è molto più breve (frazioni di secondo) di quella richiesta per il procedimento diretto; l'immagine non è ancora visibile ma lo diventa soltanto dopo il contatto con la soluzione di sviluppo nelle condizioni operative più opportune (rivelatore, tempo, temperatura, agitazione ecc.). Dopo l'esposizione e prima dello sviluppo, in base alla teoria di Gurney-Mott, si forma una immagine latente, cioè una modificazione non visibile dei cristalli di alogenuro di argento. Lo sviluppo chimico rivela l'immagine riducendo gli alogenuri di argento esposti  $AgX^*$  ad argento metallico dando luogo alla formazione di una immagine in bianco e nero con una scala di

grigi più o meno estesa in funzione delle caratteristiche sensitometriche (curva caratteristica) della pellicola o della carta fotografica.

L'immagine latente si forma grazie alle proprietà di fotoconduttività e di conduttività ionica del cristallo. Gli ioni  $Ag^+$  possono muoversi per salti all'interno del reticolo cristallino. Questa possibilità rende probabile l'interazione tra gli elettroni della banda di conduzione e gli ioni  $Ag^+$ . In questa parte del testo si anticipa, in modo conciso, quanto contenuto nel principio di Gurney e Mott.

In sintesi, quel principio suddivide il processo di formazione dell'immagine latente in due stadi: il primo elettronico, il secondo ionico (o viceversa, se si segue la teoria di Mitchell). Restando alla teoria di Gurney e Mott si possono distinguere, nella formazione dell'immagine latente, i due stadi seguenti:

- stadio elettronico  
 $Br^- + h\nu \longrightarrow \text{elettrone} + Br$
- stadio ionico  
 $\text{elettrone} + Ag^+ \longrightarrow Ag$

Il primo stadio è correlato alle proprietà che il cristallo di alogenuro di argento ha di produrre una fotocorrente a seguito dell'energia trasferita al cristallo da un fotone. Il secondo stadio è, invece, ionico e correlato alla migrazione di ioni  $Ag^+$  interstiziali.

È noto che i cristalli di alogenuro di argento, a temperatura ambiente, presentano un certo numero di difetti a livello

atomico detti interstiziali o di Frenkel.

Esistono anche altri tipi di difetti allo stesso livello reticolare detti di Skottky, che sono però molto meno frequenti a temperature ambientali e non sono così rilevanti per la formazione dell'immagine latente come invece lo sono quelli di Frenkel.

Gli ioni  $Ag^+$  hanno dimensioni sufficientemente piccole per migrare attraverso gli interstizi e il numero di questi ioni che si muovono nel cristallo dipende dalla temperatura. Questi ioni sono mobili e migrano per salti attraverso il reticolo cristallino.

Difetti strutturali a livello cristallino costituiscono siti preferenziali in cui gli ioni  $Ag^+$  e gli elettroni della banda di conduzione possono combinarsi (teorie di Gurney-Mott e di Mitchell) formando piccolissime quantità di argento metallico (immagine latente). Questi difetti si formano nel cristallo e si estendono alla superficie, oppure provengono direttamente dalla formazione di uno strato superficiale difettoso; i fotoelettroni vengono catturati sui difetti di questo tipo per formare argento metallico con gli ioni argento con maggiore facilità che con gli ioni interstiziali [Residori, 2000a]).

L'immagine latente è stabile se si forma un numero sufficiente di atomi di argento. Si deve tenere presente che i fotoelettroni si ricombinano con le buche e gli atomi di  $Ag$  si ossidano di nuovo provocando il decadimento dell'immagine latente stessa.

I siti di formazione dell'immagine latente si trovano preferenzialmente in corrispondenza dei difetti a livello cristallino.

Si è detto che l'immagine latente deve essere sviluppata chimicamente per produrre una visibile in bianco e nero.

Il contatto tra il materiale fotografico impressionato e la soluzione di sviluppo può produrre, ad esempio, un negativo o una stampa con zone di diversa densità: molto chiare, molto scure, una varietà di grigi più o meno intensi. Affinché questo avvenga devono essere soddisfatte le condizioni termodinamiche (potenziali elettrochimici): riduzione di  $Ag^+$  ad  $Ag$  ed ossidazione del rivelatore (es. ossidazione dell'idrochinone a p-benzochinone).

Alcuni agenti di sviluppo possono essere combinati insieme in un'unica soluzione per ottenere l'effetto di superadditività che permette un trattamento più rapido [Woodlief, 1973].

Gli alogenuri di argento attivati  $AgX^*$ , in presenza di un rivelatore in ambiente alcalino, si anneriscono molto più rapidamente degli altri: l'immagine latente funziona da catalizzatore.

Lasciando la pellicola, la lastra o la carta fotografica nello sviluppo oltre il tempo necessario esso continua ad agire formando un velo sull'immagine; ciò è dovuto alla riduzione degli alogenuri di argento non impressionati, comunque suscettibili, in base ai potenziali elettrochimici, di ridursi, per effetto dello sviluppo e in tempi più o meno lunghi.

L'efficienza del processo a sviluppo [Residori, 2000b] dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione  $\lambda$  e dalla temperatura. Minore è la lunghezza d'onda della radiazione, minore è l'esposizione ne-

cessaria per ottenere un determinato risultato in termini di densità; l'efficienza diminuisce con l'abbassamento della temperatura.

Il risultato finale del processo (esposizione, sviluppo, arresto, fissaggio, lavaggio, asciugatura) produce una immagine in bianco e nero stabile, formata da grani di argento sotto forma di filamenti. I grani possono variare di dimensioni in funzione del tipo di emulsione, del tipo di sviluppo e delle condizioni operative prescelte. In ogni caso si formerà una immagine in bianco e nero con gradazione di grigi più o meno ampia e dettagli più o meno definiti. Questo dipende essenzialmente dalle dimensioni dei grani:

- grani di alogenuro di argento grandi formano grani di argento anch'essi di dimensioni piuttosto grandi;
- grani di alogenuro di argento piccoli, a loro volta, formano grani di argento anch'essi relativamente piccoli.

Per semplicità, nello schema sottostante i grani sono rappresentati sferici.

Come è noto, la struttura dei cristalli AgX è cubica a facce centrate (cloruro o bromuro di argento), oppure ottaedrica (cristalli non geminati, singolarmente geminati, doppiamente geminati).

Esistono emulsioni con grani sferici molto fini, altre a forma di tavole triangolari di dimensioni di circa  $20\mu\text{m}$  per lato, altre ancora a forma di aghi lunghi

circa  $50\mu\text{m}$ . In genere, il limite superiore per emulsioni molto rapide (grana grossa) è di circa  $2,5\mu\text{m}$  (Tab. 6).

Le dimensioni dei grani influiscono sulla sensibilità (rapidità) dell'emulsione, il contrasto, la latitudine di esposizione, la definizione dell'immagine. Una emulsione con un'ampia latitudine di esposizione permette di riprodurre un'ampia scala di grigi (Figg. 7, 8).

I grani di argento hanno dimensioni variabili intorno ad un valore più probabile in funzione dei fattori e dei parametri che influenzano la formazione e la crescita dei cristalli di alogenuro di argento. Essi sono molto più grandi delle particelle di argento colloidale e costituiscono sistemi dispersi.

Come già detto, le dimensioni dei grani prodotti nella preparazione dell'emulsione fotografica dipende dalle numerose variabili chimiche e fisiche che influenzano sulle specifiche caratteristiche dell'emulsione stessa.

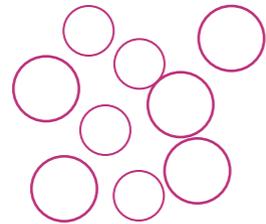
Nella precipitazione dei cristalli di AgX nel mezzo disperdente (soluzione colloidale di gelatina) si distinguono quattro stadi:

- nucleazione;
- crescita;
- maturazione;
- ricristallizzazione.

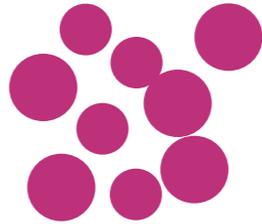
La distribuzione della frequenza delle grandezze dei grani dipende dalla velocità di aggiunta dei reattivi, dalla temperatura, dalla presenza di altre sostanze che influenzano sulla loro crescita.

Le emulsioni fotografiche con grani di

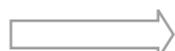
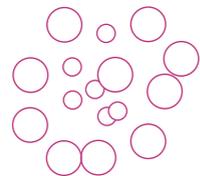
Cristalli di AgX grandi, prima dello sviluppo



Cristalli di AgX grandi, dopo lo sviluppo



Cristalli di AgX piccoli, prima dello sviluppo



Cristalli di AgX piccoli, dopo lo sviluppo



maggiori dimensioni sono più rapide. A questo proposito, si può prendere in considerazione sia la frequenza delle grandezze dei grani sia l'area prospettica totale. La distribuzione influisce sulla latitudine di esposizione: maggiore è la varietà delle dimensioni dei cristalli, minore è il contrasto, maggiore la latitudine di esposizione.

È evidente che la scelta dell'emulsione dipende dall'uso che se ne vuole fare:

Emulsioni con una grande varietà di cristalli di grandezze diverse hanno un basso contrasto rispetto a quelle con cristalli di dimensioni molto simili tra loro.

Schematizzando, nello sviluppo diret-

EMULSIONE A GRANA GROSSA	EMULSIONE A GRANA FINE
Pellicola più rapida	Pellicola meno rapida
Maggiore latitudine di esposizione	Minore latitudine di esposizione
Minore capacità di risoluzione	Risoluzione complessivamente migliore

to l'argento appare, ai dovuti ingrandimenti, come "filamenti" [Kowalisky, 1973] che costituiscono un deposito ed assomigliano ad una massa impigliata e ramificata. I depositi di argento che si formano soltanto con lo sviluppo fisico [Celementano, 1971; Residori, 2009] sono, invece, compatti e nella maggior parte dei casi quasi sferici.

Nelle condizioni pratiche dello sviluppo i

FILM	DIAMETRO DEI GRANI ( $\mu\text{m}$ )	SUPERFICIE MEDIA ( $\mu\text{m}^2$ )	N° DI GRANI $\times 10^9$
Alta risoluzione	0,048	0,00188	-
Film cinematografico positivo	0,30	0,07	577,5
Film positivo	0,63	0,31	117,85
Film a grana fine	0,79	0,49	52,35
Film per ritratto	0,88	0,61	25,66
Film ad alta rapidità	1,09	0,93	22,61
Pellicola per raggi X	1,71	2,30	6,32



Tabella 6

[ ] Mees, 1966. Variabilità dimensionale dei granuli d'argento.

Fig. 7

Scala dei grigi (Kodak).

Fig. 8

Stampa a sviluppo bianco e nero (autore Luciano Residori - "Teatro in piazza").

filamenti rimangono sottili e "impigliati" fino a che gli alogenuri sono poco dissolti. In questa fase lo sviluppo fisico è predominante e i filamenti diminuiscono di lunghezza e crescono in spessore. La formazione dei filamenti è attribuita ad un meccanismo di cristallizzazione; tuttavia essi hanno una struttura irregolare ed instabile, differente da quella che dovrebbe risultare dalla cristallizzazione.

Il colore del deposito di argento può risultare neutro nella maggior parte dei casi ma può anche slittare verso tonalità bruno-arancio o violette, oppure, meno frequentemente, leggermente bluastre.

L'assorbimento della luce blu può aumentare se si favorisce lo sviluppo di tipo "soluzione-fisico" che risulta dall'azione solvente degli sviluppi ordinari.

L'assorbimento selettivo è debole dopo lo sviluppo non-solvente; esso aumenta sensibilmente quando questo sviluppo iniziale è complementato da uno sviluppo contenente un solvente di alogenuro di argento in cui predomina lo sviluppo soluzione-fisico. La colorazione blu ha origine da diversi fenomeni tra cui l'effetto della grandezza delle particelle sull'assorbimento spettrale, la morfologia del deposito di argento, l'adsorbimento della gelatina sulla superficie di argento. La grandezza delle particelle ha un ruolo di rilievo soltanto se sono praticamente sferiche, come dimostrato da Klein e Metz.

Particelle molto piccole fanno sì che il deposito di argento sia bruno, mentre cristalli più grandi danno immagini neutre

o tinte in funzione della morfologia del deposito, che dipende dall'anione dell'alogenuro di argento e dal tipo di sviluppo.

Un'emulsione sviluppata al cloro-bromuro dà un'immagine bruna e il deposito ha struttura filamentosa; se l'emulsione è stata fortemente indurita i grani sono più compatti e l'immagine più neutra. Depositi di argento molto fini danno tonalità calde, grani più compatti e più grandi danno depositi neutri.

Oltre alle fotografie in bianco e nero realizzate grazie alle proprietà degli alogenuri di argento sono state prodotte stampe fotografiche basate su tecniche e tecnologie diverse da quelle applicate per le emulsioni ad alogenuri di argento. Si tratta, per esempio, di stampe monocromatiche che, nella maggiore parte dei casi, presentano tonalità diverse da quelle più o meno neutre delle tradizionali pellicole o stampe in bianco e nero.

### 1.2.c Altri processi

Ad integrazione di quanto fin qui descritto a proposito della fotografia in bianco e nero, si fa cenno ad alcuni processi fotografici diversi da quelli che utilizzano come sostanze fotosensibili gli alogenuri di argento:

- procedimenti al bicromato (processi al carbone, processi alla gomma bicromata);
- procedimenti ai sali ferrici (cianotipia, platinotipia, kallytipia);
- procedimenti diazo (sali di diazonio);
- procedimenti vescicolari (variante del

procedimento precedente).

Tali procedimenti hanno in genere tonalità più o meno neutre oppure, comunque, monocromatiche [Scaramella, 1999].

Nel caso dei procedimenti al bicromato, un colloide (gelatina, gomma arabica, albumina, gomma lacca) è trattato con bicromato e diventa insolubile in acqua dopo l'esposizione alla luce. Il bicromato si trasforma in ossido di cromo. L'immagine fotografica su un supporto di carta (stampa) è in rilievo.

Nell'ambito dei procedimenti al bicromato si possono distinguere:

- procedimento al carbone;
- procedimento alla gomma bicromata.

Nel primo la carta di supporto primario è trattata con gelatina e nerofumo, sensibilizzata con bicromato. L'insolubilizzazione del colloide dipende dall'esposizione. Lo sviluppo dell'immagine non è altro che un trattamento con acqua calda.

Nel secondo caso, quello cioè del procedimento alla gomma bicromata, la carta di supporto è trattata con gomma arabica che include pigmenti colorati e, anche in questo caso, sensibilizzata con bicromato ed esposta alla luce con conseguente insolubilizzazione del colloide, come nel caso precedente. Per lo sviluppo della stampa si ricorre al trattamento con acqua, questa volta, però, a temperatura ambiente.

Tra i procedimenti non argentici, uno dei procedimenti ai sali ferrici è quello della cianotipia in cui si utilizza una carta di sup-

porto trattata con citrato ferrico ammoniacale e ferricianuro di potassio. Per esposizione alla luce solare il sale ferrico si trasforma in sale ferroso; il citrato ferroso trasforma il ferricianuro in blu di Prussia.

Nel procedimento noto come platinotipia, la carta di supporto è trattata con sali ferrici e cloruro di platino e potassio. Segue l'esposizione ed il trattamento con ossalato di potassio. Il procedimento detto kallytipia, sostanzialmente analogo alla platinotipia, utilizza al posto del cloruro di platino il nitrato di argento.

Per quanto riguarda l'uso dei sali di diazonio  $\text{ArN}_2^+$ , essi hanno avuto ad esem-

pio un certo impiego per la duplicazione di pellicole per microfilm. In breve, il procedimento si basa sull'esposizione e la sbianca dei sali di diazonio, la formazione di una copia positiva da contatto costituita dal sale di diazonio non decomposto (tonalità giallo chiaro ed ancora sensibile), sviluppo con copulante (fenolo), formazione di una immagine colorata azoica visibile e stabile. Queste pellicole possono riprodurre dettagli molto fini. Le pellicole vescicolari sono ad alto contrasto ed a elevata risoluzione. L'azoto sviluppato nella decomposizione del diazocomposto genera, per riscaldamento,

bolle in una resina termoplastica; il fissaggio dell'immagine si ottiene mediante una ulteriore esposizione che decompone i composti diazo. Anche in questo caso, le pellicole vengono prodotte per produrre copie positive del microfilm negativo.

## Bibliografia

- Kenneth Mees C. E. T. H. James**, 1966. The Silver halide grains. In *The Theory of the Photographic Process*. N.Y., pp.31-44.
- F. Celentano**, 1971. *Sviluppo del negativo, sensitometria e chimica fotografica*. Milano, Il Castello.
- Kowalisky P.**, 1973. *Applied Photographic Theory*. John Wiley & Sons, N.Y.
- Residori L.**, 2000a. Struttura e composizione dei materiali fotografici, in *Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi*. Pubblicazioni degli Archivi di Stato, Saggi 74, Roma, pp. 218-270.
- Residori L.**, 2000b. Caratteristiche sensitometriche dei materiali fotografici, in *Chimica e biologia applicate alla conservazione degli archivi*. Pubblicazioni degli Archivi di Stato, Saggi 74, Roma, pp. 271-295.
- Residori L.**, 2009, *Fotografie: materiali fotografici, processi e tecniche, degradazione, analisi e diagnosi*. Padova, Il Prato.
- Scaramella L.**, 1999, *Fotografia - Storia e riconoscimento dei procedimenti fotografici*, Edizioni De Luca, Roma.
- Woodlief Th. Jr.**, editor, 1973. *SPSE Handbook of Photographic Science and Engineering*, Society of Photographic Scientists and Engineers. John Wiley & Sons, N.Y.

## 1.3 Formazione dell'immagine a colori

G.E. Gigante, L. Residori

Non si deve pensare alla fotografia a colori come ad un processo che nulla ha a che fare con la fotografia in bianco e nero. Infatti, come si vedrà poco più avanti con semplici schemi di reazione, alcuni procedimenti a colori utilizzano, in parte, prodotti, materiali e metodi per la fotografia in bianco e nero, naturalmente con le integrazioni e le modifiche necessarie a formare (o distruggere) i coloranti [AA.VV. 1966, Agoston G. A. 1987, Carroll B. H., Higgins G. C. e James T. H. 1980, Celentano F. 1871, Fairchild M.D. 1998, Hunt R.W.G. 1998, International Centre of Photography 1984, Kowaliski P. 1972, Oleari C. 1998, Society of Photographic Scientists and Engineers 1973, Wyszecki G. e W.S. Stiles 1982].

### 1.3.a Il colore

Prima di trattare sinteticamente dei procedimenti, materiali e metodi utilizzati per la fotografia a colori alcuni cenni sul colore possono essere utile premessa all'argomento. Quanto segue è tratto integralmente da "Il colore", di G.E. Gigante, [Residori L., 2009].

[Il colore è una sensazione che si genera nel processo percettivo di alcuni animali superiori tra cui l'uomo. Come tutte le sensazioni, che sono a cavallo tra il mondo esterno e la sfera individuale, hanno degli elementi di oggettività e di soggettività che ne rendono difficile lo studio. Da qualunque punto di vista si veda il problema, sia quello di privilegiare gli aspetti psicofisici che quello, alternativa, di ricondurre tutto alle proprietà dei materiali, si rischia

di fornire un quadro del tutto parziale.

Il colore ha origine nella visione a causa della diversa sensibilità che hanno le cellule fotosensibili dell'occhio, cioè i coni ed i bastoncelli, per la luce al variare della sua lunghezza d'onda. In particolare solo i coni sono coinvolti nella percezione del colore, essi sono di tre differenti tipi con una sensibilità alle diverse lunghezze d'onda della luce incidente che ne definisce il ruolo nel processo di percezione. I tre tipi di cono sono infatti uno maggiormente sensibile a luce monocromatica nella banda del rosso, il secondo del verde ed il terzo del blu. I tre tipi di cellule non sono egualmente sensibili alla luce, in particolare i coni del blu sono molto meno efficienti; in figura 9 è mostrato un diagramma che mostra le diverse sensibilità dei coni.

La percezione avviene in tre fasi successive la prima in cui il fotone è rivelato sulla retina, la seconda in cui i diversi segnali che provengono dalle cellule sensoriali sono elaborati in modo da inviare l'informazione al cervello e l'ultima fase, a livello del cervello, in cui avviene l'identificazione del colore. Nella seconda fase si generano tutti gli effetti, come quello della complementarietà dei colori, che determinano successivamente la più o meno corretta identificazione del colore da parte del cervello. La prima fase è strettamente fisica, le successive sono quelle in cui si produce la sensazione del colore e sono legate alla psicofisica. Risulta quindi evidente che la psicofisica ha un ruolo determinante nella identificazione del colore, questo non deve però far pensare che i colori percepiti non possano essere misurati con buona precisione. Scopo della colorimetria è appunto quello di rendere oggettiva la misura del colore.

La colorimetria si occupa principalmente della identificazione del colore e dei meccanismi fisici e psichici che ne sono alla base. Le sorgenti di luce più comuni, a partire dal Sole, sono in genere policroma-

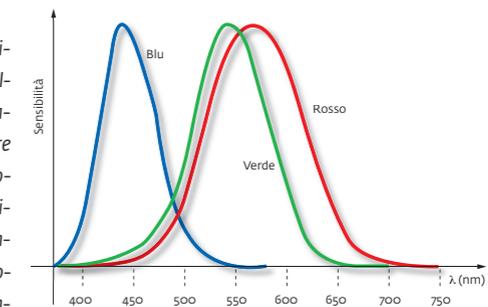


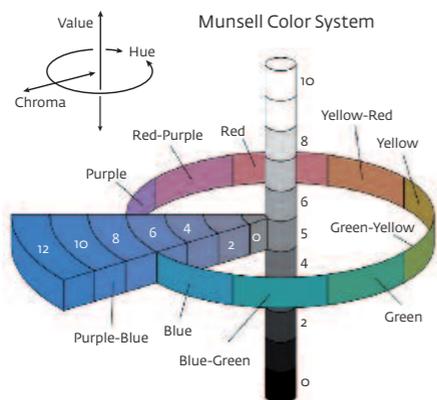
Fig. 9  
Curve di sensibilità (normalizzate) dei tre tipi di coni.

tiche, cioè composte da fotoni di diversa lunghezza d'onda, esse quindi sono caratterizzate da un colore che dipende dallo spettro della sorgente stessa. Una sorgente che emette fotoni in tutta la banda del visibile produce una sensazione di un colore bianco.

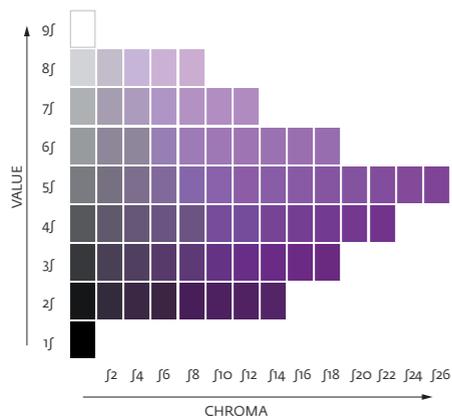
Se lo spettro non è uniforme, vi sono cioè bande di colore che sono più intense di altre, anche la sorgente apparirà colorata; da questa semplice osservazione nasce il concetto di temperatura di colore che spiega il fatto che una sorgente ad incandescenza, che emette il tipico spettro del corpo nero, genera nell'uomo una sensazione di colore che, al crescere della temperatura della sorgente, va dal rosso, al giallo per arrivare al viola a temperature che sono molto al di sopra di quella del sole che è di 5400 K. In figura 10 sono mostrati i colori di una sorgente ad incandescenza al crescere della temperatura. Il concetto di temperatura di colore ha una notevole importanza in fotografia, sia nella fase di cattura dell'immagine, in cui occorre illuminare l'oggetto con una sorgente opportuna, che in quella di sviluppo che, infine, in quella di accesso in cui la presenza di sorgenti luminose non adeguate può alterare la visione dei colori.

Questa breve introduzione ci permette di affrontare meglio il problema della misura del colore, infatti è ora chiaro che ciò che va misurato e quindi classificato è la sensazione di un colore da parte

**Fig. 10**  
Colori che vengono percepiti al crescere della temperatura di una sorgente di luce ad incandescenza.



**Fig. 11**  
Rappresentazione schematica della classificazione dei colori proposta da Munsell.



dell'uomo. Il più generale e intrigante problema di come i colori si generino in natura, può per il momento essere lasciato in secondo piano. Questo non sarebbe vero se si trattasse ad esempio il problema delle sostanze coloranti e delle modalità con cui sono state impiegate dall'uomo per colorare oggetti e nella produzione artistica. Nel caso della fotografia, potremmo dire fortunatamente, la strada intrapresa per produrre immagini a colore è quella di stimolare la sensazione del colore in una maniera che potremmo dire fisiologica: cioè utilizzando tre pigmenti come fa l'occhio. Premettiamo che questo approccio, pure se tecnologicamente utile, non è del tutto soddisfacente, in quanto vi sono colori che in questa maniera non è possibile generare, vi sono inoltre gamme di colori che vengono in una certa misura preferite rispetto ad altre. I pittori sanno quanto sia difficile riprodurre un colore con i pigmenti disponibili, che sono in numero decisamente superiore a tre.

Il punto di partenza è quello di osservare quali sensazioni di colore generino nell'occhio le lunghezze d'onda del visibile, la risposta è semplice sono quelle tipiche dell'arcobaleno o per essere più precisi generate in tutti quei casi in cui avviene un fenomeno di dispersione della luce solare. Di qui nasce la definizione di bande di colore di cui è composto lo spettro del visibile: rosso, arancione, giallo, verde, azzurro, indaco e violetto. I colori generati dalle lunghezze d'onda dello spettro del visibile sono prese come riferimento nella classificazione degli altri colori. Essi sono definiti colori puri o saturi.]”

Per quanto riguarda la misura del colore si citano di seguito i diversi modelli di rappresentazione:

- modello di colore CIE-X,Y,Z;
- modello di colore Y,x,y;
- sistema CiELab;
- spazio di colore RGB e sRGB;
- modello CMYK;
- modelli di colore HSV, HLS.

Facendo ancora riferimento a quanto pubblicato da Gigante nel 2009, si evidenzia anche l'uso di “atlanti e cataloghi” di colori che, mediante un confronto diretto, permettono di stabilire se due superfici hanno lo stesso colore. Gigante porta ad esempio il *Munsel Book of Colors* (Fig. 11) la cui idea parte da tre variabili: tinta, saturazione e luminanza (o valore).

Un altro esempio è la Scala Pantone riprodotta in figura 12.

### 1.3.b Processi fotografici a colori

I processi fotografici a colori più noti sono:

- autocromia;
- cromogenia;
- sbiancamento;
- trasferimento di colorante;
- trasferimento di immagine.

Prima di riassumerne i principi, le fasi e le applicazioni, fatto salvo, come si è detto, che la fotografia a colori si basa sulla teoria del colore inteso come sensazione, cioè come fenomeno psicofisico, si premette che proprio da questi elementi derivò la possibilità di creare i colori mediante la “sintesi additiva” dei tre colori primari. James Clerk Maxwell (1831-1879) ne annunciò i principi e ne fece dimostrazione nel 1861.

Si deve invece a Louis Ducos du Hauron (1837-1920) il principio della “sintesi sottrattiva”, (Fig. 13) resa pubblica nel 1862.

La sintesi additiva consiste nella sovrapposizione lineare dei contributi dei tre colori base. Questo avviene quando si proiettano fasci luminosi su una superficie o si osserva la luce proveniente da uno schermo di un televisore. Sovrapponendo, ad esempio, un fascio di colore rosso ad uno verde si ottiene il giallo, sovrapponendo un fascio di colore rosso ad uno blu si ottiene il magenta, sovrapponendo un fascio di colore verde ad uno blu si ottiene il ciano. La sovrapposizione dei tre fasci colorati rosso, verde e blu dà il bianco.

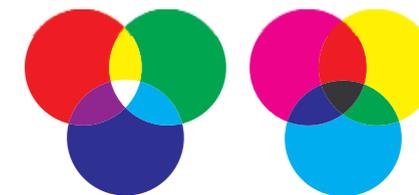
Nella caso della sintesi sottrattiva, tre strati successivi di colore si sommano. In questo caso lo strato sovrastante filtra quello sottostante, producendo un effetto molto diverso da quello descritto nella sintesi additiva. In pratica, ad esempio, sovrapponendo uno strato giallo ad uno magenta si ottiene un colore rosso,



uno giallo ad uno blu un colore verde, uno ciano ad uno magenta un colore blu, sovrapponendo tutti e tre gli strati si ottiene il nero.

L'autocromia è un processo brevettato dai fratelli Auguste e Louis Lumière nel 1907; esso non è più in uso. Il processo si basava sul principio additivo. L'immagine dell'autocromia è data da un doppio strato di granuli di fecola di patate diversamente colorati a formare un mosaico. Gli stadi del processo sono, nell'ordine:

- esposizione;
- sviluppo del negativo;
- sbianca del negativo;
- esposizione alla luce “bianca”;
- sviluppo;
- fissaggio;
- lavaggio;
- asciugatura.



**Fig. 12**  
Esempio di un catalogo della Pantone.

**Fig. 13**  
Sintesi additiva (a sinistra) e sottrattiva (a destra) dei colori.

Si tratta, in pratica, di un particolare tipo di diapositiva in cui l'immagine è formata da granuli rosso-arancio, giallo-verde, blu-violetto [Residori, 2009]. Nelle autocromie erano evidenti dominanti blu e viola.

Il processo a “sviluppo cromogenico” genera, invece, coloranti nei tre strati fotosensibili dell'emulsione fotografica:

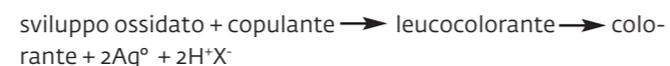
- strato di emulsione sensibile al blu;
- strato di emulsione sensibile al verde;
- strato di emulsione sensibile al rosso.

Un filtro giallo è interposto tra il primo ed il secondo strato.

Le fasi del processo sono le seguenti:

- esposizione e formazione dell'immagine latente (atomi di Ag del cristallo di AgX);
- sviluppo degli AgX\* foto attivati nei tre strati fotosensibili;
- formazione dell'immagine negativa di argento in bianco e nero in ciascuno dei tre strati;
- seconda esposizione che attiva gli AgX non esposti;
- secondo sviluppo e formazione di Ag<sup>0</sup>;
- formazione coloranti complementari (giallo, magenta, ciano);
- sbianca (ossidazione e rimozione di Ag dall'emulsione).

Per la sbianca si utilizza, in genere, ferricianuro o bicromato. La formazione dell'immagine negativa di argento e di quella successiva a colori consistono, schematicamente, nelle seguenti reazioni:



Lo sviluppo ossidato reagisce con il copulante dando un composto intermedio (leucocolorante); segue la formazione dei coloranti giallo, ciano e magenta. A titolo di esempio, il processo chimico completo per la formazione di un colorante, ciano in questo caso, consiste nei seguenti stadi e reazioni:

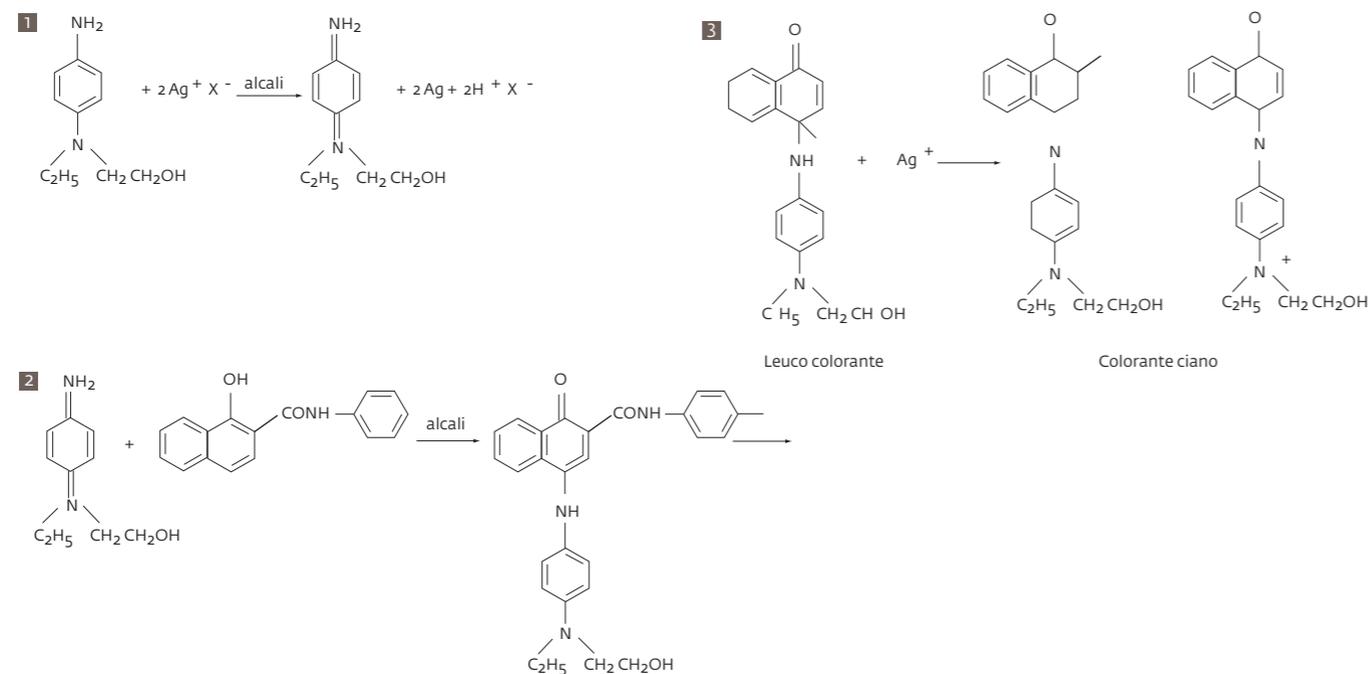


Tabella 8 Sezione di diapositive a colori ektachrome

Emulsione sensibile al blu	*Il filtro giallo è eliminato con il trattamento della pellicola
Filtro giallo*	
Emulsione sensibile al verde	** Il sottostrato fa aderire le emulsioni alla pellicola
Emulsione sensibile al rosso	
Sottostrato **	
Supporto (plastica o vetro)	*** L'antialo si trova nella parte inferiore del supporto oppure nel sottostrato.
Strato antialo ***	

Le pellicole fotografiche a colori hanno tre strati sovrapposti: uno sensibile al blu, quello sottostante sensibile al verde, l'ultimo al rosso. Ciascuno strato, con l'esposizione, forma una immagine latente nella strato sensibile alla radiazione atinica incidente. Le parti bianche della scena fotografata impressionano i tre strati, le parti nere non le impressionano.

Per quanto riguarda lo sviluppo cromogeno, a quanto detto si può aggiungere che i coloranti che costituiscono l'immagine si formano in funzione dello sviluppo dell'argento:

- sviluppo delle tre immagini latenti (in pratica tre negativi in bianco e nero con diverse gradazioni di grigio);
- una seconda esposizione per i sali di argento residui;
- un secondo sviluppo in cui i sali d'argento residui di cui sopra reagiscono con i copulanti ed i coloranti presenti nell'emulsione o nel bagno di sviluppo;
- formazione di tre immagini colorate (giallo per lo strato sensibile al blu, magenta per lo strato sensibile al verde,

ciano per quello sensibile al rosso);

- eliminazione completa dell'argento mediante un trattamento di sbianca;
- i tre coloranti formano un'immagine positiva a colori (pellicole invertibili).

La pellicola *Kodachrome*, diversamente dalle altre, non contiene copulanti chimici cromogeni nell'emulsione, ma ciascuno dei tre copulanti è, invece, incorporato in una diversa soluzione di sviluppo.

Il processo prevede:

- rimozione dell'antialo;
- primo sviluppo;
- riesposizione alla luce rossa;
- sviluppo con copulante ciano;
- riesposizione alla luce blu;
- sviluppo con copulante giallo;
- sviluppo per produrre velo e formazione di copulante magenta;
- sbianca;
- fissaggio.

È evidentemente un processo complesso e che richiede un controllo molto severo delle condizioni del trattamento.

Per queste ragioni esso verrà qui di seguito descritto nel dettaglio.

Le particolarità più evidenti delle pellicole *Kodachrome* sono relative alla composizione dell'emulsione ed al trattamento chimico di sviluppo. Le pellicole sono molto nitide ed hanno una grana estremamente fine, di moderata e media rapidità.

Come si è detto, i copulanti cromogeni non sono nell'emulsione, ma incorporati nelle soluzioni di sviluppo. Poiché evidentemente non è possibile incorporare i copulanti in un'unica soluzione in modo da formare contemporaneamente tutti e tre i coloranti, sono impiegate soluzioni separate; ciascuna soluzione contiene un solo tipo di copulante.

Si riporta di seguito il procedimento così come è citato [Kodak, 1982].

#### [TRATTAMENTO]

La composizione della pellicola *Kodachrome* è stata perfezionata varie volte dal momento della sua invenzione avvenuta nel 1935 per opera di Mannes e Godowsky, e anche i prodotti chimici per il trattamento sono stati perfezionati. Con le moderne pellicole *Kodachrome* attualmente viene usato il Process K-14. Le fasi fondamentali sono descritte qui di seguito.

#### Asportazione dello strato antialone

Il rivestimento antialone nero presente sul supporto della pellicola viene ammorbidito ed asportato in modo da poter effettuare l'esposizione di inversione a luce rossa attraverso il supporto della pellicola.

#### Riesposizione alla luce rossa

La pellicola viene esposta attraverso il supporto ad una luce rossa filtrata, in modo che le densità negative in argento degli altri strati non interferiscano con l'esposizione. Sono così esposti soltanto gli alogenuri d'argento dello strato inferiore che non sono stati sviluppati in precedenza; gli altri due strati non sono sensibili alla luce rossa e pertanto non sono impressionati.

#### Rivelatore Cyan

L'immagine positiva esposta di alogenuri di argento nello strato sensibile al rosso è sviluppata con una soluzione che contiene un copulante cyan, cosicché assieme all'immagine positiva in argento viene formata l'immagine positiva cyan.

#### Riesposizione alla luce blu

La pellicola è esposta dal lato dell'emulsione a una luce blu filtrata. Soltanto lo strato superiore viene influenzato, perché il filtro giallo posto immediatamente al di sotto di esso impedisce alla luce blu di raggiungere lo strato intermedio dell'emulsione.

#### Rivelatore giallo

Viene sviluppata l'immagine positiva di alogenuri di argento appena esposta nello strato d'emulsione sensibile al blu, e un copulante formatore di giallo presente nel rivelatore forma la corrispondente immagine in colorante giallo.

#### Rivelatore magenta formatore di velo

Per preparare per lo sviluppo gli alogenuri d'argento dello strato intermedio dell'emulsione non viene usata una riesposizione, poiché l'argento sviluppato nello strato superiore e in quello inferiore bloccherebbe la luce.

È invece usato un rivelatore che produce velo. Questa soluzione rende sviluppabili mediante azione chimica gli alogenuri restanti nello strato sensibile al verde, e quindi sviluppa l'immagine positiva in argento qui formata. Simultaneamente, dei copulanti formatori di colorante magenta presenti nel rivelatore formano l'immagine positiva magenta.

#### Sbianchimento

Tutto l'argento è stato sviluppato; ora viene sbiancato e riportato allo stato di alogenuro d'argento, e anche il filtro giallo, che è composto di argento colloidale, viene convertito in alogenuro d'argento.

#### Fissaggio

Tutto l'alogenuro d'argento formato nella fase di sbianchimento è convertito dal fissaggio in composti solubili d'argento; questi composti si dissolvono nel bagno di fissaggio e nel lavaggio. Le immagini positive dei coloranti rimangono nei tre strati per formare una rappresentazione del soggetto a pieni colori.]”

Nel caso del procedimento a colori “negativo-positivo a sviluppo cromogeno”, i coloranti si formano con la riduzione ad argento metallico  $Ag^0$  degli alogenuri di argento  $AgX^*$  esposti ed attivati; lo sbianchimento elimina l'immagine negativa di argento e resta, quindi, soltanto quella negativa formata dai coloranti. Lo sbianchimento ed il fissaggio possono essere combinati insieme. Il tono bruno arancio, che appare osservando in trasparenza il negativo così sviluppato, dipende dalla presenza dei copulanti cromogeni residui. In assenza dei copulanti residui, il negativo mostra chiaramente i colori complementari a quelli originali del soggetto o della scena fotografata.

Un semplice schema della sezione di una pellicola negativa è il seguente:

Tabella 8a Sezione di negativi a colore

Emulsione sensibile al blu	*Il filtro giallo è eliminato con il trattamento della pellicola
Filtro giallo*	
Emulsione sensibile al verde	** L'antialo si trova nella parte inferiore del supporto oppure nel sottostrato.
Emulsione sensibile al rosso	
Supporto (plastica o vetro)	
Strato antialo **	

Il negativo funge da matrice per ottenere un numero indefinito di stampe positive. Le pellicole negative che producono negativi a colori sono riconoscibili dal suffisso *color* che segue il nome commerciale della casa produttrice.

Dopo lo sviluppo del negativo non è richiesta la mascheratura per la correzione dei colori in quanto essa è data, come si è detto, dai copulanti residui incorporati nella pellicola stessa.

Si procede, quindi, alla fase di stampa (proiezione dell'immagine negativa sulla carta fotosensibile a colori) e successivo sviluppo:

- esposizione in camera oscura e foto attivazione di  $AgX^*$ ;
- formazione di argento metallico e di coloranti nei tre strati dell'emulsione;

- sbianca;
- lavaggio;
- asciugatura.

Dal negativo si ottengono stampe positive su carta, oppure si possono produrre trasparenze a colori anche di grande formato [Residori, 2009].

[“Ci sono due tipi principali di carta da stampa a colori: quelle positive e quelle invertibili. La carta positiva è utilizzata quando si stampa a partire da un negativo a colori che incorpora copulanti cromogeni. Quando, invece, si impiega per la ripresa una pellicola a colori diapositiva, allora si deve utilizzare per la stampa una carta invertibile. In questo ultimo caso non c'è possibilità di utilizzare quella forma di mascheratura data, nei negativi, dai copulanti cromogeni residui e risulta, così, più difficile ottenere una buona fedeltà della riproduzione dei colori. Per queste ragioni, quando è possibile, si ricorre al sistema Cibachrome, sistema che, si è visto, non si basa sul processo con copulanti cromogeni, bensì sul processo di sbianca. Tuttavia, si deve tenere presente che il sistema Cibachrome non è adatto per tutti gli usi. In particolare, la sensibilità (rapidità) dei materiali fotografici non è molto elevata e, quindi, adatta a riprese in movimento, ma piuttosto per quelle statiche, quali la riproduzione di quadri, mappe e documenti con elementi colorati.”]

Dai negativi a colori è anche possibile ottenere stampe in bianco e nero su carte adatte a questo scopo specifico.

Nel processo di “sbianca-fissaggio a distruzione dei coloranti” i coloranti, invece di formarsi, vengono selettivamente distrutti formando immagini positive dirette.

Sia che si tratti di pellicola o carta, ognuno dei tre strati fotosensibili incorpora il colorante complementare al colore cui lo strato è sensibile. A seguito dell'esposizione e dello sviluppo, si ha la distruzione del colorante nelle zone esposte e la formazione di argento metallico in corrispondenza, naturalmente in modo proporzionale alle intensità relative delle radiazioni incidenti. L'argento metallico viene rimosso completamente con un trattamento di sbianca ed il risultato finale è una immagine positiva diretta. Un esempio molto noto di un processo di questo tipo è quello *Cibachrome*, apprezzato per le sue caratteristiche di stabilità e di fedeltà cromatica, ma limitato nell'impiego per la bassa rapidità.

Il processo a “trasferimento di coloranti” è sottrattivo. In pratica, tre immagini (selezioni in bianco e nero) vengono trasferite a registro su un supporto di carta per produrre una stampa fotografica;

il vantaggio di questo metodo è quello di potere apportare correzioni e variazioni, modificando ad esempio il bilanciamento cromatico. Si utilizza materiale fotosensibile al bicromato; la stampa è a registro. [Residori, 2009]

Infine, qualche cenno sul “processo a trasferimento di immagine”. Un tipico esempio è quello della *Polaroid*, processo in cui i coloranti sono attaccati ai radicali idrochinonici e incorporati nell'emulsione [Residori, 2009].

[“A ciascuno strato fotosensibile è affiancato un altro strato in cui c'è il colorante complementare (giallo, magenta, ciano) associato ad un rivelatore. Lo sviluppo riduce l'alogenuro di argento attivato ad  $Ag^0$  (si forma una immagine negativa in ciascuno dei tre strati); nelle zone impressionate i coloranti si fissano in unione con il rivelatore e non possono migrare. Nelle altre zone, invece, i coloranti si trasferiscono da uno strato all'altro verso il materiale ricevente su cui si forma l'immagine a colori”].

28

Fig. 14  
Carta test colore  
Kodak.



Fig. 15  
Stampa a sviluppo  
a colori (autore  
Luciano Residori).



29

### Bibliografia

- AA.VV., 1966. *The Theory of the Photographic Process*, third edition edited by T.H. James, N.Y., Macmillan.
- Agoston G. A., 1987. *Color Theory and its Application in Art and Design*, Springer, (II ed.).
- Carroll B. H., Higgins G. C., James T. H. 1980. *Introduction to Photographic Theory - The Silver Halide Process*, N.Y., John Wiley & Sons.
- Celentano F., 1871. *Sviluppo del negativo, sensitometria e chimica fotografica*, Milano, Il Castello.
- Fairchild M.D., 1998. *Color Appearance Models*, Addison Wesley.
- Hunt R.W.G., 1998. *Measuring color*, Fountain Press, (III ed.).
- International Centre of Photography, 1984. *Enciclopedia of Photography*, N.Y, Pound Press Book-Crown Publishers Inc.
- Kodak, 1982. *La fotografia per tutti - Grande Enciclopedia Pratica*. Istituto Geografico De Agostini, Novara.
- Kowaliski P., 1972. *Applied Photographic Theory*, London, J. Wiley & Sons.
- Oleari C. (a cura di), 1998. *Misurare il colore*, Hoepli.
- Residori L., 2009. *Fotografie-materiali fotografici, processi e tecniche, degradazione, analisi e diagnosi*. Il prato casa editrice, Padova, pp. 302.
- Society of Photographic Scientists and Engineers, 1973. *SPSE Handbook of Photographic Science and Engineering*, edited by Woodlief Thomas Jr., N.Y., John Wiley & Sons.
- Wyszecki G., W.S. Stiles, 1982. *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative data and Formulae*, Wiley, (II ed.)