

Titolo	Applicazione della spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) per la caratterizzazione dei materiali costitutivi di alcuni negativi appartenenti alle collezioni dell'Aerofototeca Nazionale (AFN) e del Gabinetto Fotografico Nazionale (GFN).
Informazioni	<p>Estratto dalla tesi di laurea di <i>Federica Egizi</i></p> <p>Università degli Studi della Tuscia – Dipartimento di Scienze dei Beni Culturali – Corso di Laurea in Tecnologie per la Conservazione e il Restauro dei Beni Culturali (L43), a.a. 2013-2014</p> <p>Relatore: <i>Claudia Pelosi</i></p> <p>Correlatore: <i>Daniela Simonetta Palazzi</i></p>
Breve descrizione delle pellicole esaminate	<p>Sono stati esaminati 3 negativi, 2 dalle collezioni dell'AFN, 1 da quelle del GFN.</p> <p>Il negativo AFN 24463 appartiene ad una serie di voli effettuati nel 1954 sul territorio di Sgurgola, in provincia di Frosinone. La ripresa fa parte del cosiddetto Volo Base (noto anche come volo GAI), effettuato dall'Istituto Geografico Militare [1].</p> <p>Il negativo AFN 4812 è una ripresa di Pomezia databile agli anni '50-'60 del secolo scorso. Appartiene al Fondo E. T. A. (Ente Topografico Aerofotogrammetrico), relativo alla produzione della società omonima, fondata a Roma intorno agli anni '50. L'E. T. A. operò in particolare nella realizzazione dei piani regolatori municipali del Comune di Roma [2].</p> <p>Il negativo GFN 34, su pellicola di formato 6x8 cm identificata empiricamente come nitrato di cellulosa, fa parte del Fondo Morpurgo del GFN; databile intorno al 1901-1914, è compreso in un gruppo di immagini scattate dal fotografo Luciano Morpurgo durante un viaggio in Croazia.</p>
Caratteristiche chimico-fisiche dei polimeri costituenti le pellicole	<p>I polimeri sono molecole di grandi dimensioni formati dalla ripetizione di una piccola unità strutturale detta monomero (dal greco <i>mono</i> + <i>meros</i>, una sola parte), per mezzo di reazioni chimiche [3].</p> <p>Il primo materiale plastico utilizzato come supporto fotografico è il nitrato di cellulosa. Questo supporto racchiude tre qualità fondamentali per lo sviluppo fotografico industriale: la leggerezza, la trasparenza e la flessibilità [4].</p> <p>Le cause principali del deterioramento di questo materiale sono da identificare come la somma delle proprietà insite del polimero e le sue interazioni con l'ambiente circostante. L'instabilità del nitrato di cellulosa è attribuita ai legami deboli del gruppo N-O [5]. La rottura di questo legame porta alla formazione di prodotti di degradazione primari che oltre ad essere estremamente tossici possono innescare processi degradativi successivi. In genere il processo di degradazione procede nel tempo ed è attivato dalla temperatura, dall'umidità e dall'impossibilità di fuoriuscita</p>

del calore generato nelle reazioni di deterioramento [6].

Il nitrato di cellulosa è ritenuto molto instabile ed a causa della suo pericolo di infiammabilità è stato sostituito con altri tipi di supporti come quelli a base di acetato di cellulosa. L'acetato di cellulosa si ottiene facendo reagire la cellulosa con anidride acetica in modo che i gruppi OH della cellulosa vengano sostituiti con il gruppo acetile COCH_3 .

Studi recenti condotti dal prestigioso centro statunitense Image Permanence Institute di Rochester (NY) hanno dimostrato che le pellicole di acetato soffrono di una decomposizione chimica che porta alla produzione di acido acetico tramite la reazione di idrolisi acida. Questo deriva dal distacco del gruppo acetile (CH_3CO) dell'acetato di cellulosa in presenza di umidità, calore, ambienti acidi, portando alla formazione di acido acetico. L'acido viene rilasciato all'interno della plastica, ma gradualmente risale alla superficie causando il familiare odore di aceto. L'acido acetico innesca ulteriormente il deterioramento e, agendo da catalizzatore, ne accelera il processo [7].

Questo processo, conosciuto come "sindrome dell'aceto", ha un andamento caratteristico e nelle fasi finali porta al completo deperimento della pellicola. Infatti, con il progredire della reazione, l'elevata concentrazione di acido acetico (contraddistinta dal pungente odore di aceto) velocizza il processo di deterioramento innescando la fase autocatalitica, caratterizzata da reazioni difficilmente controllabili che portano in tempi rapidi a danni ingenti sul materiale fotografico, quali infragilimento, collosità, rilascio e cristallizzazione degli additivi plastificanti sulla superficie, comparsa di bolle e scanalature, importanti distorsioni della pellicola [8].

Metodologia di misura

Al fine di verificare l'effettiva composizione delle pellicole è stata eseguita un'analisi mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR), utilizzando uno spettrometro Nicolet Avatar 360 con microscopio Centaurus. Le misure sono state condotte in modalità di riflettanza diffusa (DRIFT) registrando per ogni pellicola 200 scansioni nell'intervallo di frequenze compreso tra 4000 e 400 cm^{-1} . Come sostanza di riferimento (background) è stato usato il bromuro di potassio (KBr), un sale trasparente alla radiazione infrarossa). Lo spettro infrarosso viene riportato come percentuale di luce riflessa in funzione del numero d'onda, espresso in cm^{-1} .

L'analisi è stata eseguita presso il Laboratorio di Diagnostica per la Conservazione e il Restauro "Michele Cordaro" dell'Università degli Studi della Tuscia di Viterbo.

La spettroscopia infrarossa è una tecnica molto versatile che permette di analizzare diverse tipologie di campioni nei vari stati fisici.

Il campione può essere analizzato senza alcun trattamento direttamente in uno degli accessori dello spettrometro oppure può essere macinato con una sostanza di

riferimento come il KBr, utilizzato nel presente lavoro [9].

Risultati e discussione

Negativo N. 24463

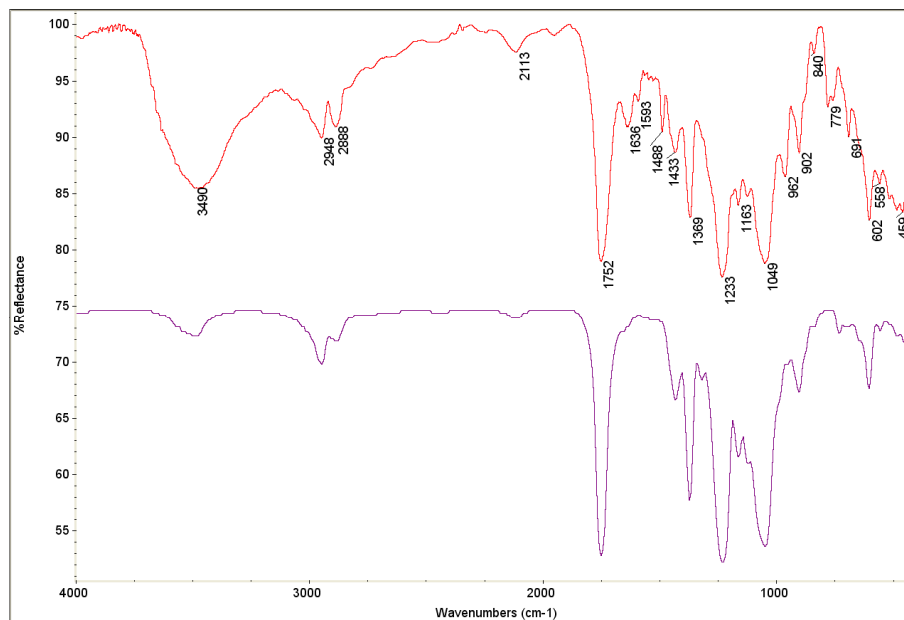


Figura 1: Spettri FT-IR del negativo N. 2446 in rosso e di un campione standard di acetato di cellulosa contenuto negli archivi del laboratorio, in viola.

La banda a 3490 cm^{-1} corrisponde allo stretching dell' O-H [10].

I picchi a 2948 e 2888 cm^{-1} si riferiscono alle bande di stretching dei legami C-H.

Il picco a 1752 cm^{-1} è dovuto allo stretching del C=O [11].

I picchi tra 1369 e 1488 cm^{-1} corrispondono ai vari modi di bending del legame C-H.

Infine, i picchi tra 1300 e 900 cm^{-1} sono dovuti ai modi di stiramento del legame C-O.

Il confronto dello spettro sperimentale ottenuto dalla pellicola con lo spettro dell'acetato di cellulosa di libreria (riportato in viola nella figura 1), mostra una puntuale corrispondenza dei picchi e delle intensità degli stessi. Pertanto si deduce che il negativo AFN 2446 è costituito da acetato di cellulosa.

Negativo AFN 4812

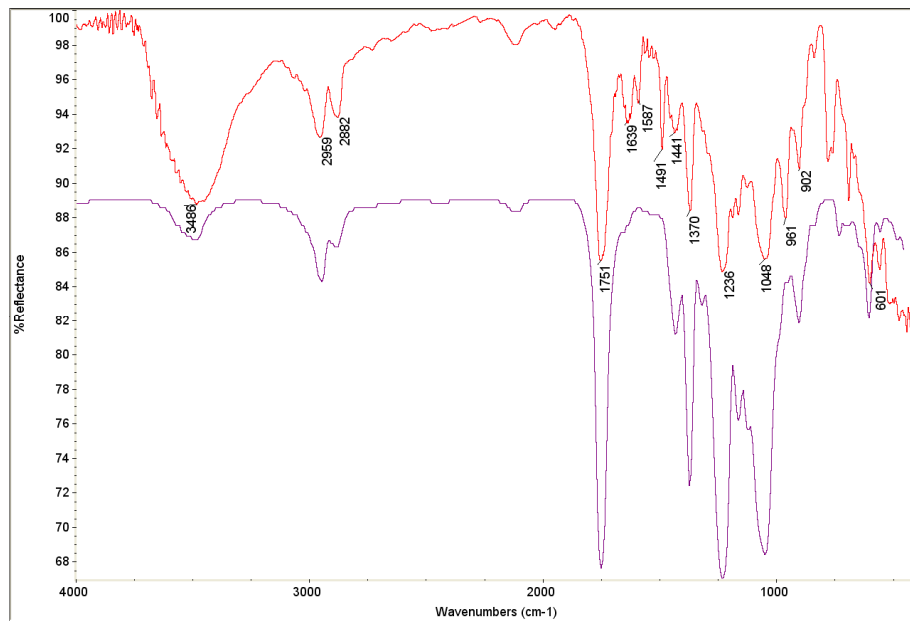


Figura 2: Spettri FT-IR del negativo N. 4812 in rosso e lo spettro di un campione standard di acetato di cellulosa contenuto negli archivi del laboratorio, in viola

Anche in questo caso, il confronto dello spettro sperimentale (rosso in figura 2) e quello di libreria dell'acetato di cellulosa (viola in figura 2) mostra una perfetta coincidenza dei principali picchi di assorbimento.

Pertanto, anche il negativo AFN 4812 risulta a base di acetato di cellulosa.

Negativo GFN 34

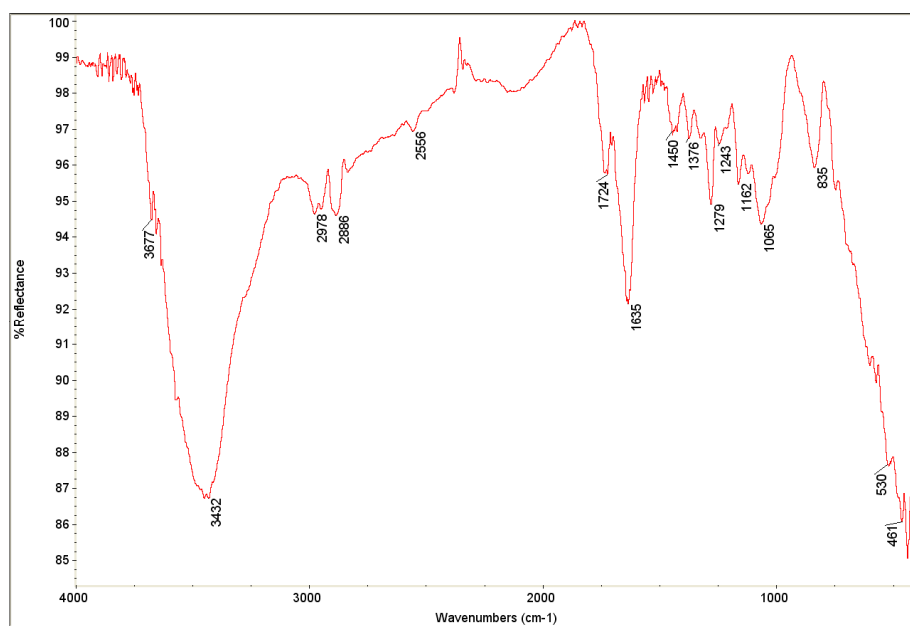


Figura 3: Spettro FT-IR del negativo N. 34.

La banda a 3432 cm^{-1} è associabile allo stiramento del legame O-H.

I due picchi a 2978 e 2886 cm^{-1} sono dovuti agli stiramenti del legame C-H [9].

Il picco a 1724 cm^{-1} corrisponde allo stretching del doppio legame C=O. Le bande abbastanza intense a 1635 cm^{-1} e 1279 cm^{-1} sono dovute rispettivamente allo stiramento ed al piegamento del legame N-O [9].

Le bande tra 1376 e 1450 cm^{-1} sono dovute ai bending del legame C-H.

Altre bande tra 1065 e 1243 cm^{-1} sono associate al bending del legame C-O.

Infine si rileva un picco a 835 cm^{-1} dovuto al bending del legame N-O.

Sulla base delle bande osservate nello spettro sperimentale è ragionevole poterle considerare un riferimento per l'identificazione del nitrato di cellulosa, tuttavia non sono state trovate, come per l'acetato di cellulosa, corrispondenze nelle librerie del Laboratorio di Diagnostica per la Conservazione e il Restauro "Michele Cordaro". Pertanto è stato necessario procedere con una ricerca più ampia nei database e nei testi di riferimento.

La ricerca ha permesso di riscontrare perfette analogie dello spettro ottenuto in laboratorio con quelli pubblicati per il nitrato di cellulosa [9, 12].

La presenza del gruppo C=O, che non dovrebbe risultare nello spettro del nitrato di cellulosa, potrebbe essere dovuta a prodotti di alterazione di tipo carbonilico del polimero.

Infine, l'analisi delle tipologie di pellicole è stata completata con un negativo AFN (Fondo Aerotop, rullo n. 1 del 1990) per avere anche uno spettro di un possibile poliestere. Infatti, nei negativi analizzati questa tipologia di polimero non è stata trovata, pur avendo supposto la sua presenza nel negativo AFN 4812.

Questo ulteriore dato non è inserito nella tesi di laurea, ma è stato presentato durante la discussione finale dell'elaborato.

Lo spettro sperimentale del negativo Aerotop è mostrato in figura 4.

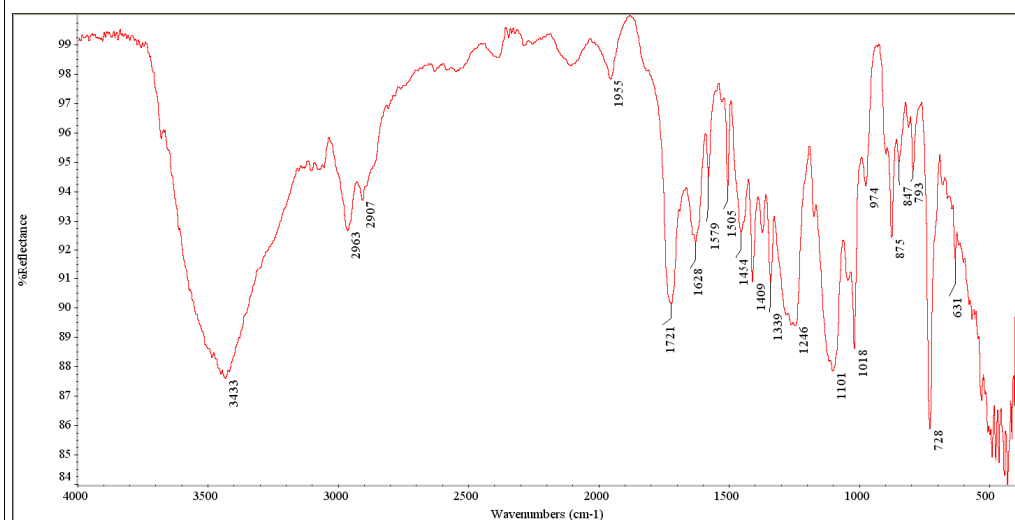


Fig. 4: Spettro FT-IR del negativo Aerotop 1990.

Anche in questo caso la ricerca nelle banche dati del laboratorio di diagnostica non ha permesso di trovare un'esatta corrispondenza dello spettro sperimentale con quelli di libreria. Pertanto si è proceduto con la lettura e l'interpretazione dello spettro e il suo confronto con i testi e i database di riferimento.

La banda a 3433 cm^{-1} è associabile allo stiramento del legame O-H.

I due picchi a 2963 e 2907 cm^{-1} sono dovuti agli stiramenti del legame C-H.

Il picco a 1721 cm^{-1} corrisponde allo stretching del doppio legame C=O.

Le bande tra 1628 e 1409 cm^{-1} insieme agli overtones a 1955 - 2100 cm^{-1} sono dovute ai modi di vibrazione degli anelli aromatici.

Altre bande tra 1339 e 1454 cm^{-1} sono dovute ai bending del legame C-H.

Le bande tra 1300 e 900 cm^{-1} sono associate al bending del legame C-O.

Infine si rileva un picco molto netto ed intenso a 728 cm^{-1} dovuto alla torsione del legame C-H presente in composti organici con lunghe catene alifatiche.

Il confronto con gli spettri di letteratura mostra una chiara analogia con il poliestere [9].

Conclusioni

Questo lavoro ha dimostrato come la spettroscopia infrarossa sia un metodo analitico applicabile con successo nell'ambito dei beni culturali per la sua versatilità, accuratezza e riproducibilità, che si aggiungono alla rapidità e semplicità esecutiva, sottostando a costi relativamente contenuti. Inoltre è una tecnica poco invasiva, caratteristica fondamentale nel campo delle indagini sui Beni culturali, in quanto richiede pochissimo campione (dell'ordine del mg) per ottenere una esaustiva esecuzione. La spettroscopia FT-IR può risultare anche totalmente non invasiva se eseguita con strumentazione portatile o tramite microscopio infrarosso nel caso di campioni di piccole dimensioni.

Tutte queste caratteristiche fanno della spettroscopia FT-IR una tecnica di analisi tra le più importanti nell'ambito della conservazione dei Beni culturali.

Nel presente lavoro si è messo in evidenza come la tecnica FT-IR permetta di caratterizzare in maniera veloce ed economica i materiali delle pellicole discriminando facilmente le diverse tipologie di polimeri che nella storia si sono susseguiti come materiali costitutivi dei negativi.

Questo lavoro di tesi si pone come base per ulteriori studi e approfondimenti che potranno essere utili per caratterizzare altre pellicole e per evidenziare l'eventuale alterazione. Informazioni di questo tipo costituiscono un importante supporto nell'individuare le modalità di intervento più idonee a rallentare il deterioramento del materiale fotografico: quest'ultimo è dovuto, nella maggior parte dei casi, a fattori ambientali non idonei alla conservazione quali elevata umidità o temperatura, sbalzi termici o igrometrici, presenza di elementi inquinanti e fattori legati

	all'irraggiamento da fonti naturali o artificiali.
Ringraziamenti	Arch. L. Moro, direttore ICCD; Dott.ssa E.J. Shepherd, Sig. M. Galassi, ICCD-AFN; Dott.ssa E. Berardi, GFN; Dott. C. Marsicola, vicedirettore ICCD; dott. L. Lanteri, esperto presso AFN.
Riferimenti bibliografici	<p>[1] G. Ceraudo, E. J. Shepherd, <i>Italian aerial photographic archives: holdings and case studies</i>, in D. A. Cowley, R. A. Standring, M. J. Abicht (a c.), <i>Landscapes through the lens. Aerial photographs and historic environment</i>, Oxford, 2010, 237-246.</p> <p>[2] P. L. Bacchini, <i>Appendice</i>, in M. Guaitoli (a c.), <i>Lo sguardo di Icaro. Le collezioni dell' Aerofototeca Nazionale per la conoscenza del territorio</i>, Roma, 2003, pp. 37-42.</p> <p>[3] L. Borgioli, P. Cremonesi, <i>Le resine sintetiche usate nel trattamento di opere policrome</i>, Collana I Talenti, Il Prato, Padova, 2005.</p> <p>[4] F. Ploye, <i>Le négatifs photographiques en nitrate de cellulose: Le "plan nitrate" de la Ville de Paris</i>, Support/Tracè, n°5, 2005.</p> <p>[5] A. Louvet, M. Gillet, <i>Les clichés photographiques sur supports souples: contribution à l'étude de leur stabilité</i>, Direction des archives de France, Paris, 1999.</p> <p>[6] L. Residori, <i>Fotografie, materiali fotografici, processi e tecniche, degradazione, analisi e diagnosi</i>, Collana I Talenti, Il Prato, Padova, 2009.</p> <p>[7] http://www.nla.gov.au/ANICA/Guide_pg11-html. <i>Appendix 4: Deterioration pathway of cellulose Acetate</i>.</p> <p>[8] J. M. Reilly, <i>IPI Storage Guide for Acetate Film</i>, Image Permanence Institute, New York, 1993.</p> <p>[9] M.R. Derrick, S. Stulik, J.M. Landry, <i>Infrared Spectroscopy in Conservation Science</i>, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.</p> <p>[10] I. Adrover Gracia, <i>Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei beni culturali</i>, Collana I Talenti, Il Prato, Padova, 2001.</p> <p>[11] B. Tosh, <i>Thermal analysis of cellulose esters prepared from different molecular weight fractions of high-cellulose pulp</i>, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 18, November 2011, 451-457.</p> <p>[12] M. Ch. Christensen, <i>FT-IR Techniques for studying the composition and degradation of Photographic Materials</i>, Department of Conservation, The National Museum of Denmark, 2007.</p>