

CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA NON INVASIVA DI DUE FERROTIPI INGLESI DEL XIX SECOLO

Emiliano Carretti, Marco Milano, Giovanna Poggi, Rodorico Giorgi, Luigi Dei, Piero Baglioni

CSGI (Consorzio per lo sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase – Dipartimento di Chimica – Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia 3-50019 Sesto Fiorentino (Firenze), 0554573031.

carretti@csgi.unifi.it; marcomilano1@gmail.com; poggi@csgi.unifi.it; giorgi@csgi.unifi.it; dei@csgi.unifi.it; baglioni@csgi.unifi.it

Abstract

Il presente lavoro è uno dei primi tentativi di eseguire un’indagine diagnostica su due antichi ferrotipi realizzati in Inghilterra a cavallo tra la fine del XIX e l’inizio del XX secolo. Si tratta di lastre fotografiche su supporto di ferro che, insieme ai dagherrotipi, gli ambrotipi etc, ad oggi possono essere considerati come gli antenati delle moderne fotografie. La loro importanza dal punto di vista storico è data dal fatto che si tratta di documenti unici (non possono essere infatti stampati in serie a partire da un negativo, come invece accade per le normali fotografie moderne).

In entrambe le lastre, l’emulsione fotografica è costituita da collodio (una soluzione di nitrocellulosa in etere e acetone) che espleta la funzione di supporto per il materiale fotosensibile, un alogenuro d’argento. In questo caso si tratta probabilmente di cloruro, come si evince dall’analisi elementare eseguita sulla superficie di ognuno dei due campioni. Nel protocollo seguito, tutte le tecniche utilizzate per la caratterizzazione morfologica e chimico-fisica delle due lastre fotografiche sono non invasive e, per nessuna delle indagini condotte, è stato necessario il prelievo di campioni. La morfologia superficiale è stata studiata mediante microscopia ottica e microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM) accoppiata con un sistema EDS per l’analisi elementare. Questa tecnica, insieme all’analisi eseguita mediante microriflettanza FTIR (Fourier Trasformed InfraRed spectroscopy), ha permesso di ottenere informazioni sia sulla composizione chimica dei materiali costituenti i due ferrotipi, sia sul loro stato di conservazione. Lo studio ha fornito anche indicazioni sulla procedura adottata per la loro realizzazione.

Introduzione

Il 7 Gennaio 1839 all’Accademia delle Scienze e delle Belle Arti di Parigi venne presentato il procedimento fotografico dei due scienziati Niepce e Daguerre. Daguerre introdusse un sistema che faceva uso di una lastrina di rame come supporto, ricoperta di ioduro d’Argento (sostanza fotosensibile) che riproduceva, invertita, l’immagine davanti alla quale era esposta: nasceva così il Dagherrotipo [1]. Il 1839 rappresenta quindi la data simbolica della nascita dell’ “invenzione meravigliosa”: la fotografia. In realtà l’inizio dell’ostinata ricerca di una metodologia per catturare le immagini reali va collocato molto prima nel tempo: Aristotele parlava della “camera oscura” già nella sua *"Problemata"*, osservando che i raggi del sole che passano per una piccola apertura producono un’immagine circolare. Già nel 2000 a.c. i Cinesi decoravano le ceramiche con delle sostanze fotosensibili che cambiavano aspetto in seguito all’esposizione alla luce; nel ‘400 anche Leonardo da Vinci mostra interesse per la camera oscura, che verrà però messa a punto solo nel 1685 ad opera del monaco Johann Zahn. Nel ‘700 il contributo della chimica arrivò grazie alla scoperta delle proprietà del nitrato d’argento che annerisce in seguito all’esposizione alla luce [2].

A causa dell’elevato costo di realizzazione dei dagherrotipi, solo nella seconda metà del XIX secolo, con l’introduzione della ferrotipia, molto più economica, il ceto popolare ebbe per la prima volta la possibilità di essere fotografato. La ferrotipia, messa a punto in America da Adolphe Alexandre Martin nel 1852, si affermò poi rapidamente anche in Europa.

Il procedimento iniziale era molto simile a quello dell’ambrotipia; entrambe le tecniche infatti sono state sviluppate nell’ “età del Collodio”: si stendeva uniformemente del collodio (chimicamente si tratta di una soluzione concentrata di nitrato di cellulosa in acetone, etere o alcol etilico) su una lastra di ferro annerito (ma anche latta). La lastra era laccata di nero prima della stesa dell’emulsione per far risaltare il contrasto tra i toni chiari e quelli scuri. Si procede quindi alla fotosensibilizzazione mediante l’immersione della lastra stessa in una soluzione di AgNO_3 che, reagendo con gli alogenuri alcalini dispersi nello strato di collodio, favorisce la formazione di cristalli di AgX (X può essere Cl, Br o I); la lastra viene quindi esposta ancora umida [3]. Analogamente a quanto accade per gli ambrotipi (eseguiti secondo la stessa procedura dei ferrotipi, ma su supporto di vetro), la presenza di uno strato di vernice nera (Figura 1A) o bruna (Figura 1B) sulla lastra di ferro

su cui è depositata l'emulsione consente di ottenere un'immagine “*positiva*”. Una volta eseguita l'esposizione il ferrotipo veniva protetto superficialmente con una vernice o una lacca (stesa sulle superfici o mediante immersione della lastra stessa in una soluzione di protettivo). Si tratta quindi di un'immagine diretta ottenuta in copia unica, proprio come l'ambrotipia e la dagherrotipia. Successivi perfezionamenti alla tecnica vennero apportati nel 1856 da Hannibal L. Smith.

La fortuna della ferrotipia è legata ad un particolare non secondario, che in realtà ancora oggi è ricercato: la velocità con cui si otteneva l'immagine che la resero, di fatto, una sorta di antesignano della ben più nota *Polaroid*. Non va dimenticato infatti che i ferrotipi venivano realizzati inizialmente per un pubblico di feste e fiere di paese, attirati dalla curiosità dell'invenzione e invogliati a farsi un ritratto dall'economicità e velocità del processo. Per questo motivo però, i mezzi erano assai grossolani: l'unico sfondo era generalmente un panno bianco per accentuare il contrasto di per se molto basso (la ferrotipia non forniva bianchi puri), non c'erano “scenografie” come nei più raffinati *atelier* che possedevano anche dei veri e propri “costumi di scena”. Non è raro comunque trovare anche ferrotipi prodotti in studi fotografici che solitamente mostrano maggiore cura dei dettagli. Di queste prime fotografie ne sono state prodotte milioni di pezzi, principalmente in Inghilterra e America.

I maggiori problemi di conservazione di questi manufatti sono legati principalmente alla natura del supporto. La lastrina di ferro, a causa della sua flessibilità, tende a piegarsi frammentando lo strato costituente l'emulsione fotografica: è quindi relativamente facile osservare il distacco di scaglie superficiali. Lo strato di collodio dà luogo a microfessurazioni e sia l'aria che l'umidità penetrando all'interno possono innescare pericolosi processi di ossidazione. La lastra si degrada superficialmente, si arrugginisce e catalizza reazioni che alla lunga degradano anche l'immagine. Anche la laccatura del dorso si è dimostrata spesso insufficiente a prevenire la formazione della ruggine. Bollicine, rigonfiamenti, screpolature, sono invece tipiche dell'aspetto abituale delle rare ferrotipie che sono sopravvissute. Nell'arco di una quarantina d'anni dalla sua scoperta, un'enorme quantità di immagini realizzate con questa tecnica è andata perduta. Nonostante ciò, questa metodologia è stata utilizzata per decine di anni, fino ai primi del '900, quando già ormai erano state sviluppate tecniche molto più sofisticate ed economiche.

Per ottenere importanti ed esaurienti informazioni sia sui materiali che costituiscono un ferrotipo e quindi sulla tecnica di realizzazione, sia per mettere a punto un eventuale protocollo per un intervento conservativo, o per definire le ottimali condizioni di conservazione, un'approfondita indagine diagnostica gioca un ruolo primario nella fase preliminare del lavoro [4]. E benché negli ultimi 30 anni l'interesse per i materiali che costituiscono gli antenati delle moderne fotografie sia notevolmente aumentato, gli studi su questo tipo di manufatti sono ancora in numero molto scarso [5,6].

L'obiettivo del presente contributo è pertanto quello di presentare alcuni risultati ottenuti durante l'analisi diagnostica di due ferrotipi inglesi del XIX secolo (riportati in Figura 1) attraverso indagini eseguite mediante tecniche non invasive quali microriflettanza infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), microscopia ottica (OM) e microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM) [7,8] che, come nel caso di una qualsiasi opera d'arte, sono da preferirsi a quelle che prevedono il prelievo di campioni.

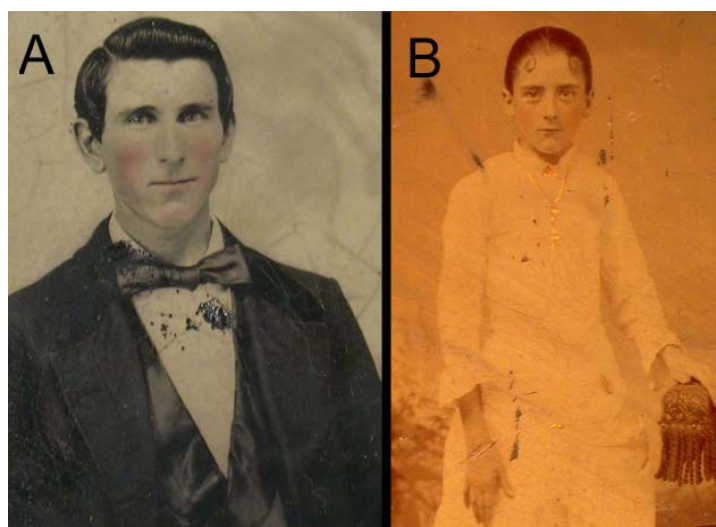


Figura 1. Immagini del ferrotipo 1 (A) e del ferrotipo 2 (B).

Materiali e metodi

La nitrocellulosa per la preparazione dello standard è stata ottenuta da Aldrich Chemicals e usata senza ulteriore purificazione.

Le micrografie elettroniche sono state ottenute mediante un microscopio elettronico a scansione ambientale (ESEM) modello FEI Quanta 200 accoppiato con un sistema EDS (SUTW detector) per l'analisi elementare. Le dimensioni della camera di misura sono 20 x 15 cm, in modo da permettere l'introduzione delle lastre ed evitare il prelievo di campioni. La distanza di lavoro è stata sempre mantenuta uguale a 10 mm con un potenziale di accelerazione di 30 KV. Per l'analisi morfologica è stata scelta la tecnica ESEM perché in questo caso, per ottenere delle buone immagini è sufficiente lavorare a pressione ridotta (1 torr) senza la necessità di grafitizzare la superficie del campione. Questa tecnica non invasiva è usata comunemente per campioni biologici [9], ma anche per lo studio di materiali fotografici quali fotografie a base di albumina [10] o manufatti di interesse storico-artistico [11,12]. Gli spettri EDS sono stati acquisiti mediante l'uso della microsonda accoppiata col suddetto microscopio ESEM.

Gli spettri FTIR sono stati acquisiti in microriflettanza mediante uno spettrometro BioRad FTS-40 accoppiato con un microscopio BioRad UMA500 (detector MCT) con una risoluzione di 8 cm⁻¹ e 512 scansioni.

Tutte le micrografie ottiche sono state ottenute in microriflettanza mediante un microscopio ottico Reichert Zetopan (obiettivi 5.5X, 11X, 28X e un oculare 8X). Tutte le immagini sono state acquisite in luce polarizzata con nicols incrociati.

Risultati e discussione

Microscopia ottica. Per lo studio delle due lastre fotografiche, è necessario partire dalla semplice osservazione diretta e, successivamente a quella in microscopia ottica, essendo inesistenti le informazioni disponibili sulla loro storia e sulla loro conservazione. È evidente, dall'osservazione diretta che le superfici di queste immagini hanno caratteristiche diverse. Uno dei problemi di questa tipologia di "positivo unico", è legato proprio alla natura del supporto. Infatti la sua flessibilità favorisce nel tempo la formazione di fratture dovute principalmente alla rigidità dello strato di collodio invecchiato che possono causare sia la formazione di microfratture (come si evince dalle due micrografie ottiche in Figura 2A e 2C) sia distacchi e quindi perdite locali dell'emulsione fotografica. Questo ultimo processo a sua volta può indurre la formazione di lacune alla quale può poi seguire un processo di ossidazione della lastra con conseguente formazione di ruggine, logoramento del supporto e incremento della instabilità chimico fisica dello strato fotografico superficiale.

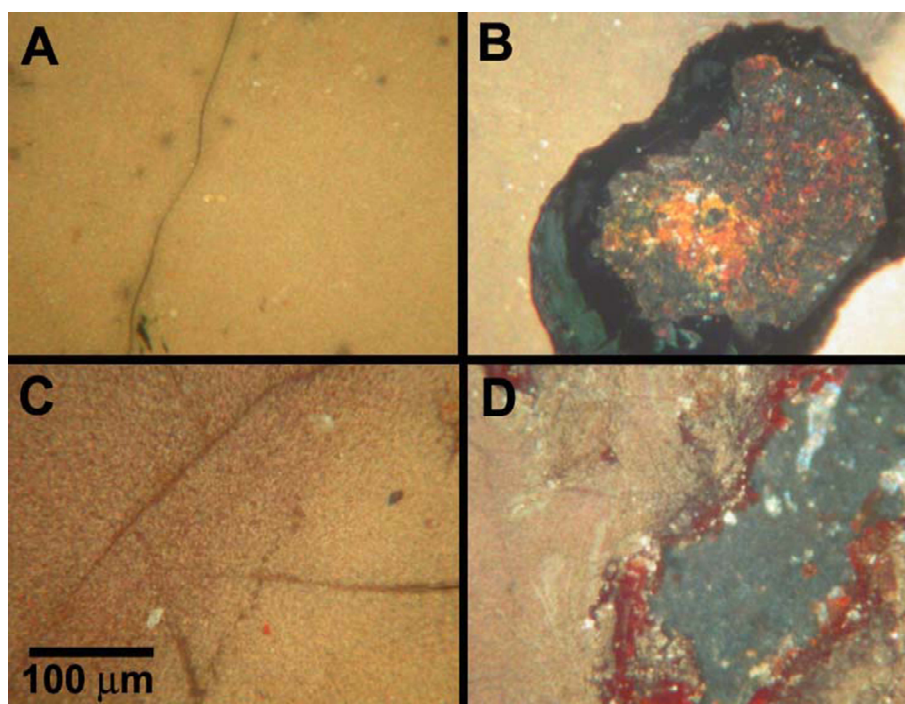


Figura 2. Micrografie ottiche di alcuni particolari del ferrotipo 1 (A e B) e del ferrotipo 2 (C e D).

L'effetto sulla lastra di base del distacco dell'emulsione con conseguente ossidazione del supporto è ben visibile nelle Figure 2B e 2D, dove il degrado ha intaccato perfino lo strato di lacca nera con cui sono verniciate le lastre fino a corrodere queste ultime dando luogo alla formazione di un significativo strato di ruggine.

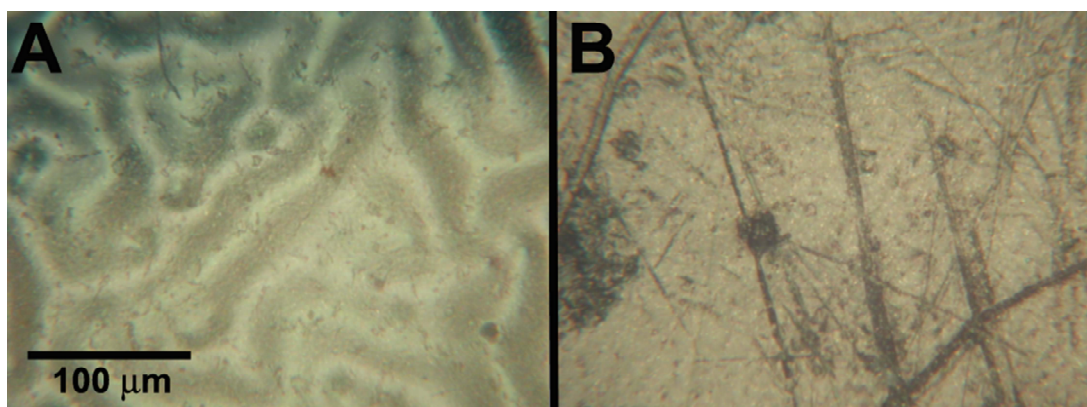


Figura 3. Micrografie ottiche in luce polarizzata dello sfondo del ferrotipo 1 (A) e del ferrotipo 2 (B).

Le micrografie ottiche della superficie dei due ferrotipi ottenute in luce polarizzata sono riportate in Figura 3. Si evidenzia in particolare la diversa conformazione superficiale. Mentre infatti il ferrotipo 1 (Figura 3A) è caratterizzato dalla presenza di una tipica rugosità (tale morfologia è riscontrabile in tutte le zone della superficie della lastra numero 1), nel caso del ferrotipo 2 (Figura 3B), la superficie appare liscia e l'analisi in microscopia ottica evidenzia solo la presenza di graffi. Tale effetto può essere attribuito alla diversa tecnica di realizzazione delle due emulsioni fotografiche. In particolare, per il ferrotipo 1, è possibile che lo strato di collodio sia stato ottenuto a partire da una soluzione di nitrocellulosa (in etanolo, etere, acetone o una miscela di questi solventi) molto diluita. Quindi, l'evaporazione rapida dei solventi volatili ha causato la formazione di pattern analoghi a quelli che si osservano seguendo il dewetting locale di superfici lisce da parte di soluzioni polimeriche [13]. Un'altra possibilità è quella di avere invece un processo di dewetting molto lento e tipico dei tempi di degrado dello strato di emulsione. Sfortunatamente non si hanno evidenze sperimentali in grado di discriminare univocamente tra i due possibili meccanismi. L'assenza di questo effetto nel ferrotipo 2 è evidente in Figura 3B.

ESEM/EDS. Mediante microscopia elettronica a scansione ambientale accoppiata con microsonda elettronica EDS è stato possibile sia approfondire l'analisi morfologica sulla superficie del ferrotipo 1, sia eseguire un'analisi elementare volta a determinare gli elementi presenti sulla superficie del manufatto.

L'immagine riportata in Figura 4A è stata acquisita in una zona dello sfondo del ferrotipo 1 non impressionata dalla luce. Si conferma la presenza di una microrugosità, come già evidenziato precedentemente nella micrografia ottica riportata in Figura 3A. L'analisi elementare (Figura 4B, Tabella 1) eseguita sullo sfondo chiaro del ferrotipo 1 in corrispondenza del punto 2, (Figura 4A) fornisce un risultato analogo a quello ottenuto dall'analisi eseguita sul punto 1. Questo indica che non ci sono differenze significative fra la composizione chimica delle zone che nella micrografia ESEM appaiono più scure (punto 1) e quelle più chiare (punto 2). Ciò rappresenta una ulteriore conferma del fatto che la rugosità superficiale e la presenza di piccoli punti scuri (punto 1) è dovuta unicamente ad effetto fisico e non ad una diversa composizione chimica superficiale.

La presenza di Cl (circa 5%, Tabella 1) indica che come sale fotosensibile per l'acquisizione dell'immagine è stato utilizzato AgCl che però non è stato rimosso completamente durante la fase di fissaggio (eseguito con $S_2O_3^{2-}$ come indicato dalla presenza di S, circa il 6% come riportato in Tabella 1). La presenza di zolfo, potrebbe essere dovuta anche alla solfurazione di Ag da parte dell' H_2S presente nell'atmosfera, in particolare nelle zone in cui la lacca superficiale di protezione (anch'essa a base di nitrato di cellulosa, come dimostrato dall'indagine FTIR non riportata nel presente lavoro) è venuta meno. L'analisi EDS (Tabella 1) indica anche la presenza di Fe, K e Mg. Il primo è probabilmente dovuto a composti di Fe originati dal degrado del supporto, gli altri sono invece dovuti alla presenza di impurezze, probabilmente KCl e $MgCl_2$ utilizzati per la precipitazione dell'AgCl nell'emulsione fotosensibile.

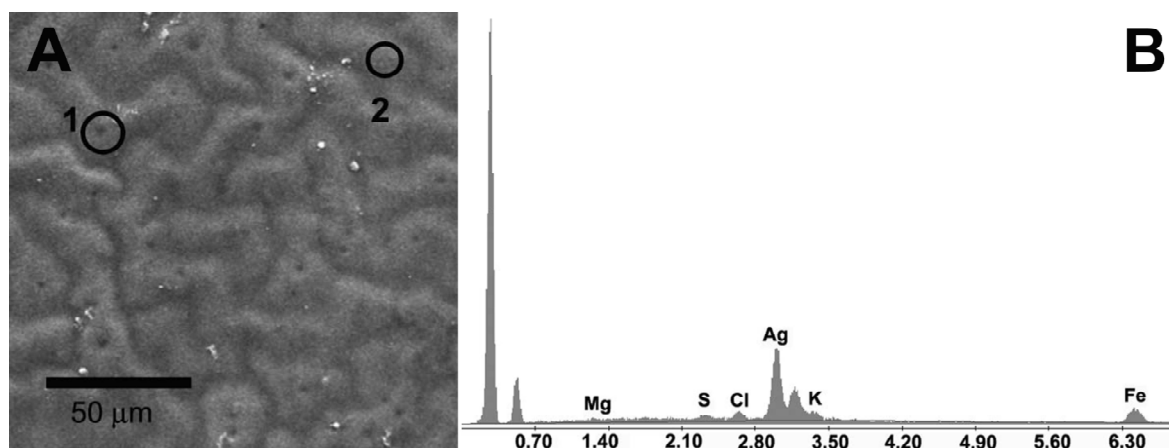


Figura 4. Analisi ESEM del ferrotipo 1. Micrografia elettronica dello sfondo del ferrotipo 1 (A) e (B) spettro EDS ottenuto nel punto 2.

Tabella 1. Risultati dell’analisi elementare (espressa come % atomica) eseguita sul punto 2 riportato in Figura 4A.

Elemento	% atomica
Mg	11.0
Al	7.4
S	6.2
Cl	5.4
Ag	47.9
K	2.2
Fe	19.9

FTIR. Anche nel caso delle indagini FTIR, così come per le indagini morfologiche, l’attenzione è stata focalizzata principalmente su una tecnica d’indagine non distruttiva quale la microriflettanza. Inoltre la superficie delle lastre si è dimostrata essere otticamente favorevole alle indagini in micro-riflettanza, per l’omogeneità superficiale del mezzo.

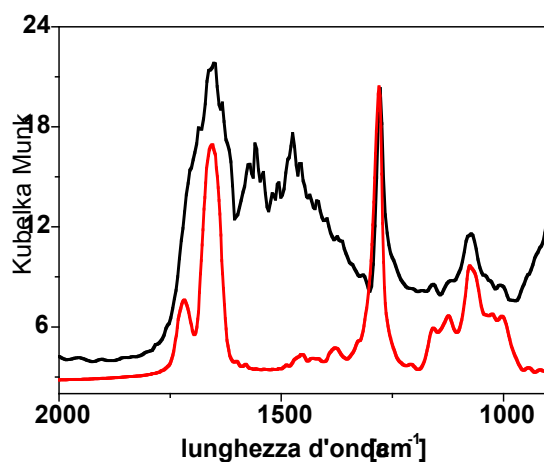


Figura 5. Analisi FTIR in microriflettanza del ferrotipo 2 (traccia in nero). In rosso si riporta lo spettro di uno standard di nitrato di cellulosa non degradato.

In Figura 5 è riportato uno spettro (traccia in nero) acquisito sulla superficie del ferrotipo 2 in microriflettanza, confrontato con quello ottenuto da uno standard di nitrato di cellulosa non degradato (traccia in rosso). Da un confronto qualitativo dei due spettri si evince che l'emulsione fotografica del ferrotipo in esame è a base di collodio (nella zona della fingerprint è evidente la presenza dei segnali tipici del nitrato di cellulosa). Risultati analoghi sono stati ottenuti anche dalle analisi condotte sul ferrotipo 1.

Conclusioni

L'obiettivo fondamentale del presente lavoro è stato quello di definire un protocollo per un'indagine diagnostica completa su due ferrotipi inglesi del XIX secolo mediante l'utilizzo di tecniche non invasive (microriflettanza FTIR, microscopia ESEM/EDS e microscopia ottica) e quindi senza l'esecuzione di alcun campionamento. Analogamente a quanto accade infatti per un'opera d'arte, anche i ferrotipi sono pezzi unici e quindi una campagna di indagini che non preveda l'acquisizione di microframmenti è da preferirsi ad una invece di tipo invasivo. Le indagini diagnostiche, eseguite hanno fornito importanti indicazioni sia sullo stato di conservazione dei ferrotipi, sia sulla loro tecnica di realizzazione. In particolare la spettroscopia FTIR ha permesso di verificare che l'emulsione fotografica di entrambe le lastre è a base di collodio, come tipico per questo tipo di manufatti. La morfologia superficiale è però completamente diversa e, mentre la superficie del ferrotipo 2 si presenta perfettamente liscia (si evidenzia solo la presenza di graffi dovuti ad una non perfetta conservazione e quella di lacune dovute a distacchi dello strato di emulsione), il ferrotipo 1 è caratterizzato da una elevata microrugosità superficiale probabilmente attribuibile ad una non perfetta preparazione dell'emulsione e ad un anomalo processo di essiccazione della stessa. Infine l'analisi elementare eseguita sul ferrotipo 1 indica come è stata realizzata l'emulsione fotosensibile; la contemporanea presenza di Cl e S è dovuta al fatto che il sale impiegato per la realizzazione dell'immagine è AgCl e S₂O₃²⁻ è invece stato usato come fissativo.

Bibliografia

1. Helmut Gernschein, Daniela Palazzoni, *“Storia della fotografia. Vol. 2: l'età del collodio (1850-1880)”*, Electa Mondadori, Milano, 1987.
2. Italo Zannier, *“L'occhio della fotografia. Protagonisti, tecniche e stili dell'invenzione meravigliosa”*, Carocci Editore, Roma, 1998.
3. Lorenzo Scaramella, *“Fotografia Storia e riconoscimento dei procedimenti fotografici”*, Edizioni De Luca, Roma, 1999.
4. Carrol Bernard Neblette, *“Fundamentals of Photography”*, Van Norstrand Reinhold Co., Princeton, 1970.
5. Nicolas Davis, *“Tintypes: preliminary research and testing”*, Proceedings of the Art conservation training programs conference, Coopers town, 1984, 13-28.
6. Marc Bovis, *“Les anciens procédés photographiques: V. Amphitypie, ferrotypie, collodion sec”*, Photo-Cine-Revue, 1971, **1**, 450-453.
7. Jaap Van der Weerd, Annelies van Van Loon, Jaap Boon, *“FTIR studies of the effects of pigments on the aging of oil”*, Studies in conservation, 2005, **50**, 3-22.
8. Silvia Centeno, Marcelo Guzman, Akiko Yamazaki-Kleps, Carlos Della Védova, *“Characterization by FTIR of the effect of lead white on some properties of proteinaceous binding media”*, JAIC, 2004, **43**, 139-150.
9. Vinodh Edward, Visvanathan Pillay, Pieter Swart, Suren Singh, *“Localisation of Thermomyces lanuginosus SSBP xylanase on polysulphone membranes using immunogold labelling and environmental scanning electron microscopy (ESEM)”*, Process Biochemistry, 2003, **38**, 939-943.
10. Paul Messier, Timothy Vitale, *“Cracking in albumen photographs: an ESEM investigation”*, Microscopy research and technique, 1993, **25**, 374-383.
11. Aviva Burnstock, Chris Jones, *“Scanning electron microscopy techniques for imaging materials from paintings”*, Radiation in Art and Archeometry, 2000, **1**, 202-231.
12. Eric Doehne, *“Environmental scanning electron microscopy : an introduction to ESEM”*, ElectroScan Corp, Wilmington, USA, 1996.
13. Chiara Neto, Karin Jacobs, Ralf Seemann, Ralf Blossey, Jürgen Becker, Günter Grün, *“Satellite Hole Formation during Dewetting: Experiment and Simulation”*, J. Phys.: Condens. Matter, 2003, **15**, 3355-3366.

Ringraziamenti

Un ringraziamento particolare al Sig. Leopoldo Morandi, il collezionista proprietario delle due lastre fotografiche, per averle messe a nostra completa disposizione e per averci fornito importanti informazioni riguardo alla storia della ferrotipia. Un ringraziamento anche al consorzio CSGI e al MIUR per il sostegno economico.