



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO**  
**FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI**  
**DOTTORATO DI RICERCA IN**  
**FISICA, ASTROFISICA E FISICA APPLICATA**

**STUDI PER LA MODELLIZZAZIONE**  
**DELLA RIFLETTANZA SPETTRALE**  
**NEGLI STRATI PITTORICI**

Settore Scientifico disciplinare FIS/07

**Coordinatore:** Prof. Marco Bersanelli

**Tutore:** Prof. Nicola Ludwig

**Tesi di Dottorato di:**

Daide Pandini

**Ciclo XXIV**

**Anno Accademico 2010-2011**







# INDICE

## Volume 1

CAPITOLO 1		
INTRODUZIONE		1
CAPITOLO 2		
LA PITTURA A OLIO SU TELA: MATERIALI E METODOLOGIE		5
2.1	Il supporto	7
2.2	Preparazione e imprimitura	8
2.3	Leganti pittorici	9
2.4	I pigmenti	10
	2.4.1 Pigmenti rossi	12
	2.4.2 Pigmenti arancioni	18
	2.4.3 Pigmenti gialli	20
	2.4.4 Pigmenti verdi	26
	2.4.5 Pigmenti blu	30
	2.4.6 Pigmenti violetti	35
	2.4.7 Pigmenti bruni	36
	2.4.8 Pigmenti bianchi	38
2.5	La vernice	41
2.6	Una selezione di pigmenti rappresentativi	43
CAPITOLO 3		
SPETTROFOTOMETRIA IN RIFLETTANZA		45
3.1	Applicazione della spettrofotometria in riflettanza pigmenti Pittorici	47
3.2	Specifiche della strumentazione utilizzata	49
3.3	Osservazione della sensibilità spettrale di spettrofotometri e fibre	51

CAPITOLO 4		
IL COLORE E LA DESCRIZIONE COLORIMETRICA		57
4.1	La sorgente	58
4.2	Il mezzo ottico	60
4.3	La sensibilità dell'occhio	61
4.4	Gli spazi colorimetrici CIE	61
4.5.	Test colorimetrici degli apparati per spettrofotometria	67
4.6.	Strumentazione e metodologia	68
4.7	Influenza della disposizione delle fibre ottiche	68
4.8	Analisi di differenti tinte	71
4.9	Studio di variazioni di saturazione	71
4.10.	Confronto tra gli spettri di riflettanza	78
4.11.	Conclusioni	83
CAPITOLO 5		
IL MODELLO DI KUBELKA-MUNK PER GLI STRATI PITTORICI		85
5.1	Il modello unidimensionale	85
5.2	Dipendenza dallo spessore	88
5.3	Rapporto di contrasto e Hiding Thickness	90
5.4	Limiti del modello di Kubelka – Munk	91
5.5	Correzione di Saunderson	91
5.6	Limiti di validità e applicazioni	93
5.7	Generalizzazione a miscele di pigmenti diversi	93
5.8	Un metodo sperimentale per determinare $K(\lambda)$ ed $S(\lambda)$	94
CAPITOLO 6		
METODI DI CARATTERIZZAZIONE SPETTRALE DI PIGMENTI		97
6.1	Metodo grafico	98
6.2	Analisi delle derivate degli spettri	99
6.3	Fit sigmoidale	99
6.4	Esempi di fit sigmoidale	101
6.5	Fit con funzione gaussiana a 4 parametri	102

---

CAPITOLO 7	
STUDIO DI MESCOLANZE IN POLVERE DI PIGMENTI CON BIANCO	109
7.1 Comparazione dei risultati colorimetrici	111
7.2 Calibrazione del metodo di misure colorimetriche con spettrometro a sonda periferica	112
7.3 Relazioni tra valori colorimetrici e parametri da fit degli spettri	115
7.4 Studio comparativo dei fit sigmoidali degli spettri di riflettanza	118
7.5 Studio comparativo dei fit gaussiani degli spettri di riflettanza	121
CAPITOLO 8	
STUDIO DI STESURE AD OLIO DI PIGMENTI IN MESCOLANZA CON BIANCO	127
8.1 Studio comparato dei risultati colorimetrici	130
8.2 Studio comparato dei parametri di fit	136
8.3 Determinazione sperimentale dei coefficienti di assorbimento e di scattering del modello di Kubelka-Munk	141
CAPITOLO 9	
REALIZZAZIONE DI UN SETUP PER MISURE DI RIFLETTANZA AD ALTA RISOLUZIONE	153
9.1 Setup	154
9.2 Sistema a misura singola	159
9.3 Sistema ad alta risoluzione ad 8 misure	162
9.4 Campioni	167
9.5 Sutura di spettri a diverse bande	169
9.6 Risultati: spettri di riflettanza di pigmenti puri nella banda 400-1700 nm	170
CAPITOLO 10	
EFFETTI DI MACINAZIONE	179
10.1 Metodo di macinazione	181
10.2 Comparazione tra effetti di macinazione, di miscuglio con bianco	189
10.3 Studio del verderame a diverse macinazioni	194

CAPITOLO 11	
STUDIO DI MISCELE BINARIE DI PIGMENTI COLORATI	197
11.1 Velature e mescolanze	198
11.2 Miscele e velature dalla tinta verde	200
11.3 Miscele e velature dalla tinta arancione	208
11.4 Simulazione di spettri di miscele binarie con tinta verde	210
11.5 Simulazione di miscele binarie di tinta arancione	215
11.6 Simulazione di miscele binarie di tinta porpora	218
CAPITOLO 12	
EFFETTI DI VELATURA E DI PREPARAZIONE. CON IL BLU DI PRUSSIA	221
12.1 Preparazioni	222
12.2 I Campioni di blu di Prussia	222
12.3 Spettri di riflettanza delle stesure di colore coprente	224
12.4 Spettri di riflettanza delle velature di colore	226
12.5 Studio di velature di ugual colore su preparazioni diverse	228
12.6 Studio di velature di diversa saturazione su ugual fondo	232
CONCLUSIONI	237
BIBLIOGRAFIA	243
RINGRAZIAMENTI	249
<b><u>Volume 2</u></b>	
APPENDICE A	
Tavole delle miscele di pigmenti in polvere	251
APPENDICE B	
Tavole delle stesure ad olio di miscele di pigmenti	297



## CAPITOLO 1

# INTRODUZIONE

Il problema della conservazione e del restauro dei dipinti è oggi strettamente legato ad un preliminare check-up basato su tecniche scientifiche. Queste permettano, per quanto possibile, di determinare lo stato di deterioramento e ipotizzare la condizione originale del dipinto al momento della sua creazione. Le tecniche di diagnosi non sono in realtà in grado di ricostruire con certezza la condizione originaria del dipinto, sia esso un piccolo lavoro su tela oppure un grande affresco murario, per cui comunemente si cerca di integrare le informazioni ottenute attraverso l'analisi scientifica con altre di tipo storico, oppure estrapolate da manuali di tecnica pittorica. Inoltre le analisi scientifiche effettuate sul dipinto devono evitare che questo venga in alcun modo modificato dall'analisi stessa. Tale condizione viene indicata con l'appellativo di "analisi non distruttiva". Ad esempio una analisi che, volendo identificare un materiale presente sul dipinto, ne richieda l'asportazione dal dipinto stesso, è distruttiva, in quanto il dipinto viene modificato (anche se in taluni casi in minima parte) durante lo svolgimento dell'analisi. Mentre la legislazione di molti paesi stranieri consente questi piccoli campionamenti in vista di un intervento di restauro, in si preferisce evitare di danneggiare, anche se in minima parte, l'opera d'arte e di prassi ricorrere a tecniche di analisi non distruttive e non invasive. Queste tecniche da sole non riescono a garantire l'acquisizione di tutte le informazioni che si possono ottenere tramite ad esempio uno studio della stratificazione degli strati pittorici ottenuti sezionando trasversalmente un dipinto, ma già di per se sono in grado di fornire una grande quantità di informazioni utili al fine di una caratterizzazione del dipinto dal punto di vista dei materiali e, a partire da questi, anche dello stile e della collocazione storica del dipinto. [1]

Fermo restando dunque che le possibilità di analisi scientifica su superfici dipinte sono molteplici, in questo lavoro si è voluto mirare ad un approfondimento di una tecnica non distruttiva in particolare: la spettrofotometria. Nonostante la sua semplicità essa non è stata finora impiegata su larga scala nelle analisi per i beni culturali, ma può invece ritenersi utilissima lavorando su suoi ulteriori sviluppi che

permettano di ottenere nuove informazioni sul dipinto stesso. Queste, ulteriormente integrate con le informazioni provenienti da altre tecniche non distruttive e dalla caratterizzazione storica dei materiali impiegati in pittura, possono potenzialmente permettere di identificare con buona sicurezza i principali pigmenti presenti nella superficie dipinta, l'utilizzo di particolari leganti, o anche riconoscere in che modo è stata ottenuta una certa sfumatura.

La spettrofotometria è la tecnica che permette di confrontare, dato un fascio di luce che incide su una superficie colorata, la percentuale di luce riflessa per ogni lunghezza d'onda rispetto a quella che vi ha inciso [2]. Semplicemente quindi si ha ad esempio che una superficie blu riflette in buona parte le lunghezze d'onda della luce blu, mentre invece le altre lunghezze d'onda sono assorbite dal materiale e non giungono all'occhio dell'osservatore. Da questa semplice osservazione si può dunque intuire che il range di analisi più ovvio per studiare i pigmenti colorati in spettrofotometria è quello della luce visibile, dal violetto (con lunghezza d'onda a 380 nm), passando per tutte le tinte presenti nell'arcobaleno fino al rosso (780 nm). In effetti osservare i pigmenti in questo range ci permette di caratterizzare dal punto di vista fisico l'impressione di colore che essi producono sull'occhio. Invero l'esperienza ci suggerisce che un colore appare in modo diverso a seconda del tipo di luce che lo illumina (tipicamente quando si vuole acquistare un vestito blu in un negozio con luci al neon, per essere certi della sua tinta si esce a verificarla alla luce del sole), ma anche a seconda dell'individuo (e tale componente è particolarmente evidente nelle persone affette da daltonismo) [4].

Già da queste prime considerazioni appare chiaro che la caratterizzazione fisica del colore non è del tutto banale, tanto che una branca della fisica, detta colorimetria (che ha tra i suoi più antichi sperimentatori Newton e Goethe) si è sviluppata soprattutto nell'ultimo secolo con l'intento della più fine descrizione dei colori attraverso dei dati numerici (quelli ad esempio su cui si basano gli schermi dei televisori e i monitor dei computer).

Primo passo per la caratterizzazione del colore presente sui dipinti sarà dunque l'applicazione delle teorie colorimetriche in questo ambito. Si mostra in questo lavoro come già queste permettono alcune interessanti osservazioni dal punto di vista cromatico, osservazioni che, anche se non si basano principalmente sullo studio dei pigmenti, in realtà sono assai importanti, proprio perché vanno a ricostruire in modo arbitrario il risultato di colore, che in effetti è in prima approssimazione ciò a cui si mira con un semplice intervento di restauro [3].

Per poter invece andare più a fondo nello studio dei componenti della crosta pittorica del dipinto conviene invece osservare direttamente gli spettri dei singoli pigmenti. Poiché, come vedremo nell'introduzione storica ai materiali utilizzati in pittura, il catalogo dei pigmenti usati dall'antichità fino ad oggi non è particolarmente nutrito (meno di un centinaio di pigmenti in polvere impiegati nella storia dell'arte non contemporanea di cui la maggior parte sintetizzata negli ultimi due secoli), ciò che conviene fare (ed è già stato fatto in passato da diversi gruppi di ricerca, soprattutto italiani) è una caratterizzazione spettrale dei pigmenti al fine di ottenere un data base con cui confrontare di volta in volta gli spettri

ottenuti dalle particolari aree indagate dei dipinti in analisi. Nel range del visibile però ci si aspetta dunque che pigmenti di colore simile abbiano spettri simili, anche se il materiale di cui sono fatti sono differenti. Per differenziarli bisogna dunque cercare dove l'occhio non vede, e la zona spettrale che risulta più facilmente raggiungibile e di grande interesse è il vicino infrarosso (fino a 900 nm). Una ulteriore estensione del range di analisi nell'infrarosso più lontano (fino a 1600 nm) permette infine alcune più fine distinzioni.

Come la storia dell'arte insegna, superato il periodo del Medioevo e del simbolismo in pittura, che imponeva l'uso di colori puri associati, a seconda del loro valore commerciale (!), alle figure più o meno importanti presenti nel dipinto, e ancora di più con l'arrivo del Naturalismo in pittura il pittore sente la necessità di molte più sfumature di quante ne possa ottenere con i pochi pigmenti puri di cui dispone. Ecco dunque che è necessario studiare come si comportano miscele di pigmenti colorati dapprima col bianco (nella tecnica del chiaroscuro) e poi mescolati tra loro. Le possibilità cromatiche diventano così tantissime e non è possibile poter avere una mappa completa di tutte le possibilità cromatiche. E' dunque necessario in questo caso uno studio trasversale sui diversi pigmenti puri, ma che miri a creare una idea del cambio del colore (sia dai punti di vista colorimetrico che dello spettro nel visibile e nel vicino infrarosso) in funzione della quantità del pigmento colorato rispetto al bianco con cui è miscelato. Ossia, a partire da una analisi qualitativa (la capacità di distinguere quali pigmenti sono presenti in una miscela) è necessario raggiungere un livello di conoscenza quantitativa, in modo da ricostruire con quanto bianco (almeno come indicazione approssimativa) il restauratore deve mescolare il pigmento colorato identificato in modo da ottenere la stessa tinta presente sul dipinto. Le possibilità di mescolanze tra diversi pigmenti colorati sono davvero troppe affinché si riesca ad ottenere (per ora) una completa mappatura delle possibilità cromatiche ottenibili. Tuttavia come primo studio-pilota ci si concentra su tre tinte caratteristiche ottenibili per mescolanze di pigmenti colorati: il verde, l'arancione e il porpora, a partire da coppie di pigmenti puri (mescolanze binarie).

In realtà usare il termine mescolanza per indicare colori di tipo secondario in storia dell'arte non è sufficientemente preciso. Infatti i primi grandi risultati ottenuti mescolando coppie (o più di due) pigmenti si hanno nel florido Quindicesimo secolo, per le Signorie in Italia noto come Rinascimento, ma nei Pesi Bassi noto come il secolo della pittura Fiamminga. E le due scuole di pittura partono da principi ben differenti: mentre le scuole italiane (con alcune eccezioni come Leonardo e Antonello da Messina) ottengono colori secondari mescolando coppie di pigmenti, i fiamminghi sovrappongono strati sottili di pigmenti di colori differenti (tecnica delle velature), in modo di ottenere risultati cromatici simili ma con effetti di profondità e luminosità differenti. Si rivela dunque interessante dal punto di vista storico-stilistico la differenziazione (se possibile) di queste due tecniche tramite la spettrofotometria. Servirà in questo caso basarsi su una strumentazione ad alta precisione e su campioni particolarmente raffinati, che permetta differenziazioni molto più fini di quelle richieste per distinguere semplicemente due pigmenti chimicamente differenti. E sarà pure necessario

prestare attenzione ai particolari effetti che la pittura ad olio può creare, in quanto l'utilizzo dell'olio come medium in cui mescolare le particelle di pigmento causa variazioni ottiche anche di rilievo (ragion per cui in alcuni manuali storici, quando nel Quattrocento si diffonde la tecnica ad olio, viene sconsigliato l'uso di particolari pigmenti che invece erano efficaci se usati con tempera all'uovo o per affresco) [4].

Infine, messa a punto la nuova strumentazione per una analisi spettrale ad alta sensibilità, sarà possibile studiare, almeno per un paio di pigmenti di origine minerale, un altro effetto cromatico a cui si faceva molto caso nella pittura medievale: il cambio di saturazione dovuto alla granulometria del pigmento. Infatti per alcuni pigmenti di origine minerale era noto che, nella fase di macinazione, si poteva cambiare il colore del pigmento a seconda del tempo di macinazione. Questo effetto è diretta conseguenza della diversa diffusione della luce a seconda delle dimensioni delle particelle, ed è proprio tale effetto che, ad esempio, rende di un grigio traslucido inutilizzabile in pittura il prezioso azzurro ottenuto dal lapislazzuli.

## CAPITOLO 2

# LA PITTURA A OLIO SU TELA: MATERIALI E METODOLOGIE

La pittura ad olio è una tecnica conosciuta fin dal XII secolo, come testimonia il “*Schedula diversarum artium*” di Teofilo, testo in cui vengono illustrate le ricette usate nei laboratori degli artigiani del tempo. Successivamente Cennino Cennini ha fissato i segreti di laboratorio nel più illustre testo di ricette, il “Libro dell’arte”, o “Trattato dell’arte”[5], scritto sul finire dell’età medievale. Cennini dedica ben sei capitoli per descrivere gli usi dell’olio, illustrando le modalità per sciogliere i colori con il nuovo legante.

Lo scarso utilizzo della pittura ad olio prima del XV secolo è dovuto al fatto che il tempo di asciugatura dello strato pittorico ottenuto con questo medium è piuttosto lungo; tuttavia la nuova tecnica garantiva un vantaggio al pittore, poiché una volta preparati i colori, non aveva fretta di stenderli, per paura che questi si essiccassero troppo in fretta.

L’olio prima del Quattrocento venne utilizzato non come legante, bensì come strato-cuscinetto negli strati preparatori dei dipinti per garantire attraverso un supporto elastico una maggiore resistenza del dipinto nel tempo.

A causa della cattiva interpretazione delle “Le vite de’ più eccellenti pittori scultori e architettori” di Giorgio Vasari [6], per un lungo periodo si è considerata la tecnica ad olio un’invenzione fiamminga, in particolare la scoperta venne attribuita a Jan Van Eyck. Da analisi scientifiche, applicate ad alcune opere del pittore fiammingo, emerge che la presenza di olio, principalmente di lino, era costante, ma ad esso era aggiunto una sostanza diversa, sulla quale molti studiosi si sono confrontati, avanzando diverse ipotesi. Secondo alcuni Jan Van Eyck utilizzava una pittura in cui miscelava uovo e olio. Altri pareri credono invece che mischiava olio con resine dure. Questa miscela garantiva al quadro uno stato di conservazione quasi perfetto negli anni successivi alla sua creazione. La conferma della presenza costante dell’olio di lino nelle opere del pittore, data dalle analisi, ci permette di considerare l’olio un medium largamente conosciuto e praticato

nelle Fiandre. Il celebre pittore fiammingo perfezionò in realtà una tecnica già esistente; sfruttò il lungo tempo di essiccazione dell'olio dipingendo per velature, (sottili strati di colore sovrapposti, meno viscosi e più trasparenti, attraverso i quali traspare lo strato sottostante). Questo nuovo metodo di stesura del colore per velature permetteva di creare nuovi effetti luminosi.

La pittura ad olio venne introdotta nella penisola italiana da Antonello da Messina, che spinto dallo splendore delle pitture d'oltralpe e deciso ad imparare i trucchi della rinnovata tecnica, lasciò Napoli per trascorrere un periodo di formazione nelle Fiandre ed avvicinarsi alla bottega del grande artista Van Eyck.

La tecnica ad olio sostituì in parte la pittura a tempera, che deteneva prima di allora il primato artistico. Nei primi decenni del Quattrocento assistiamo ad una convivenza, all'interno della stessa creazione pittorica, di entrambe le tecniche. Si parlerà dunque di pittura mista; un esempio sono alcune opere di Botticelli, in cui spesso utilizzava per lo strato pittorico una tempera grassa (ossia contenente olio e uovo) e per le velature un composto di colori puri miscelati con olio e resine[7].

Nel secolo XVI i pittori veneziani, che per primi conobbero la nuova tecnica importata da Antonello da Messina, perfezionarono la pittura a olio, rendendo le velature molto sottili tanto da asciugarsi piuttosto rapidamente; queste sottili velature garantivano la transizione da un colore scuro ad uno più chiaro gradualmente, senza generare forti contrasti. In alcuni casi però viene ancora usata la tempera per stendere i colori chiari, ad esempio per gli incarnati. La tecnica mista lascia rapidamente il posto alla sola pittura ad olio.

Nel tardo Cinquecento invece pittori di diverse scuole cominciarono ad usare il colore ad olio per rendere spessa e corposa la tela, senza nascondere i segni lasciati dal pennello. Precursore di questo metodo fu Tiziano Vecellio. Nel secolo seguente la pittura a olio mantenne questa composità materica, cambiando il colore delle imprimiture, ossia dello strato di base sopra il quale si stendeva il colore vero e proprio. Queste, dal bianco cinquecentesco, venivano ora stese con tinte più scure grazie all'uso delle ocre. Queste preparazioni sono tipiche ad esempio del Caravaggio e dei pittori naturalisti, mentre i pittori che ritornano alla tecnica più classicamente rinascimentale privilegiano ancora fondi più tradizionali.

Nel Settecento, il secolo dell'Illuminismo, i pittori si dedicano maggiormente alla sperimentazione di nuove sostanze, ma sempre utilizzando un legante oleoso. L'invenzione alchimistica di nuovi pigmenti ha però comportato talvolta il rischio che questi venissero utilizzati in pittura prima che fosse appurata la loro stabilità cromatica nel tempo [8].

Sul finire del secolo l'interesse e lo studio per la pittura di alcune generazioni precedenti porta ai primi tentativi di restauro, con una ripresa di consapevolezza dell'importanza del pigmento colorato come materiale fondamentale per il risultato nel tempo. Si comincia quindi a testare la resistenza e la stabilità dei nuovi materiali nel tempo, prima di utilizzarli per la creazione di nuovi dipinti.

Per tutto l'Ottocento l'olio rimane ancora il principale legante usato in pittura (con eccezione dei sempre più rari affreschi). Diverse necessità espressive però portano a variazioni della tecnica tradizionale ad olio: un esempio di pittura ad olio rielaborata è quella del bagnato sul bagnato degli Impressionisti (introdotta da

Manet): questa tecnica sovrapponeva più strati di colori diversi prima che ciascuno, applicato al supporto, essiccasse completamente.

Solamente il legante acrilico, inventato nel secolo scorso, più pratico e maneggevole dell'olio, ha trovato posto nell'arte del secondo Novecento.

## 2.1 Il supporto

Parte integrante di un quadro e non meno importante è il suo supporto, la base sulla quale poggiano i vari strati di una pittura. Il termine tela viene contrapposto a quello dei tessuti pregiati, troppo costosi e fragili. Essa veniva ricavata dalla tessitura su un telaio di fibre naturali (lino, canapa, cotone) o di fibre animali (lana, seta), i tessuti venivano intrecciati ottenendo la trama e l'ordito.

Prima della base a tela i supporti della pittura erano tavole lignee o superfici murarie. Gli artisti accolsero questo nuovo materiale perché più resistente alle trazioni, agli sbalzi di temperatura, e perché, grazie alla sua praticità, permetteva di trasportare anche dipinti di grandi dimensioni.

L'elemento che spesso ci permette di associare una tela ad una determinata area geografica è l'*armatura*, ovvero il tipo di sistema di incrocio tra la trama e l'ordito. Le principali sono:

- *tela*, la più semplice e conosciuta, dalla quale derivano tutte le altre, caratterizzata da una tessitura fitta;
- *reps*, con intreccio irregolare di catena e trama, nota per la sua grossolanità e robustezza, usata sia con il lino che con la canapa;
- *spina di pesce*, caratterizzata dalla forma a “zig zag”, particolarmente usata a Venezia fin dal XVI secolo.

Storicamente si attribuisce ai veneziani l'invenzione di una tela libera, non incollata a nessuna tavola, ma supportata da una struttura apposita. L'esigenza di studiare un nuovo supporto che garantisse maggiore resistenza, nacque per risolvere gli effetti devastanti che l'umidità della laguna procurava alle tavole lignee.

Dalla seconda metà del Settecento, la produzione delle tele diventa sistematica e spesso su misure standardizzate e dai nomi altisonanti.

L'osservazione mediante un microscopio ottico permette nella maggioranza dei casi di indagare la fibra tessile, individuandone l'andamento dell'armatura, e permettendo talvolta attraverso confronti storici di individuarne la sua provenienza.

La tela poteva essere realizzata in diversi materiali. Quelli maggiormente usati erano: il lino, la canapa (impiegate prevalentemente fino al XIX secolo), e il cotone. Talvolta ma raramente erano usati in alternativa lana, seta e juta [8].



Fig.2.1 – Trame di alcuni tipi comuni di tela: da in alto a sinistra, in senso orario: bronzino (cotone), cencio, lino medio e lino spesso.

## 2.2 Preparazione e imprimitura

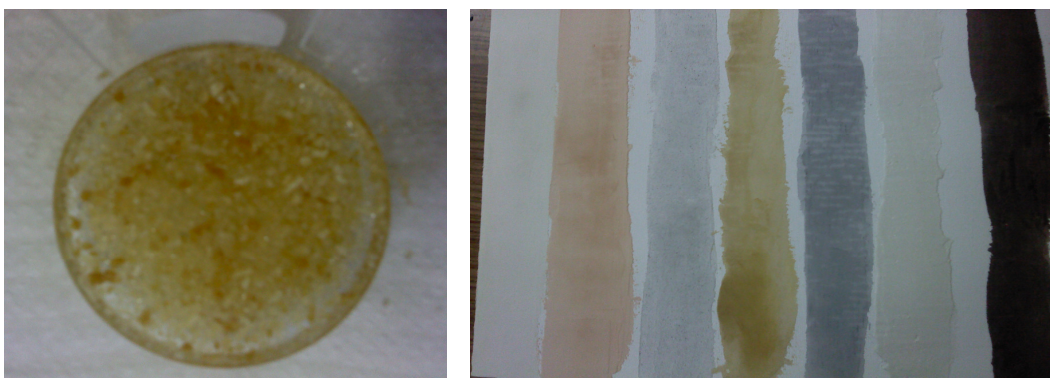
Il supporto tessile garantiva un'aderenza maggiore degli strati pittorici, ammettendo un risultato estetico gradevole, ma la tela prima di accogliere lo strato di pigmenti, doveva essere accuratamente preparata.

La preparazione di una tela garantiva un supporto omogeneo e resistente, modificando anche il risultato visivo della superficie pittorica sovrastante. Veniva effettuata stendendo una mano di colla e gesso, questo primo strato si lasciava asciugare per poi ripetere più volte la stessa operazione, l'ultimo strato veniva livellato cercando di rendere la superficie più liscia.

Esistono diversi tipi di imprimiture: imprimitura alla farina e imprimiture con la cera. La prima, citata da Vasari, era composta da pasta di farina, olio di noce e biacca, stesa con un coltello e, sempre Vasari, consiglia di cospargere lo strato con una mano di colla dolce e infine uno strato di colori siccativi. Le imprimiture con la cera prevedevano l'aggiunta di cera nel composto di colla e gesso.

Le prime preparazioni applicate furono veneziane, si stendeva su una tela precedentemente bagnata uno strato sottilissimo di colla (colla d'amido e zucchero), isolando così il tessuto; dopo l'essiccazione la preparazione veniva cosparsa da vari strati di gesso e colla, l'ultimo dei quali veniva raschiato con una spatola. Esistono esempi di preparazioni, facenti parte della zona veneziana, che si compongono di materiali differenti da quelli usualmente utilizzati, come le resine molli e gli oli essenziali che rendevano il supporto meno rigido, tanto da poterlo arrotolare e trasportare. Un quadro realizzato con una preparazione a base di olio però rischiava col tempo di ingiallirsi e opacizzarsi, oltre che perdere la capacità coprente [9].





*Fig.2.2 – il legante colla di coniglio prima dello scioglimento per la preparazione con gesso (sinistra) e differenti colori pre la preparazione (destra): da sinistra a destra si tratta di: solo gesso, terra rossa, bitume, terra di Siena naturale, nero fumo, biacca, terra di Siena bruciata (tutte mescolate con colla di coniglio, acqua, olio di lino e grandi quantità di gesso).*

Le preparazioni a base di biacca hanno una colorazione bianca. Col tempo si iniziò a preferire delle imprimiture colorate, tanto che nel Seicento si prediligevano dei fondi molto scuri, tenebrosi. lo stesso Vasari, nel XVI secolo, sostiene che una preparazione colorata, magari con un rosso o con un bruno, è migliore di una bianca. Rubens, eccelso colorista e caposcuola della pittura seicentesca, era solito preparare gran parte delle sue tele con tre colori fondamentali: bianco, nero e bruno. Anche la scelta della preparazione dipende dall'area geografica, dalla volontà dell'artista e dall'epoca storica oltre ad essere suggerita dal contrasto che si voleva creare con la sovrapposizione dei colori chiari che si voleva risultassero più brillanti proprio per effetto di contrasto. Le tele veneziane del Settecento si distinguevano dalle altre perché preparate con il "bolo veneziano", i colori usati potevano essere: rosso, rosso aranciato, e varie tonalità di bruni.

### **2.3 Il legante oleoso**

Nella pittura a olio l'elemento che rende coeso il pigmento è l'olio, chiamato anche olio siccativo poiché si solidifica in tempi relativamente brevi.

Perché un olio possa essiccarsi, deve contenere una alta percentuale di acidi grassi insaturi, come l'acido linolenico e l'acido linoleico. L'olio viene miscelato con i granelli di pigmento fino a raggiungere la giusta consistenza, la presa d'olio (una soluzione colloidale delle particelle di pigmento nel medium oleoso), le proporzioni sono importanti poiché l'uso improprio dei due materiali può provocare, nel tempo, alcune alterazioni dello strato pittorico.



Fig. 2.3 – alcuni dei principali leganti per pigmenti: a sinistra l'olio di lino pressato a freddo, con a fianco la tempera all'uovo.

Esistono principalmente tre tipi di olio utilizzato in pittura: il più diffuso è l'olio di lino, ottenuto dalla spremitura dei semi della pianta *linum usitatissimum*. Il suo tempo di essiccazione è piuttosto rapido e la superficie asciutta è particolarmente liscia. L'olio di noce, il più delicato e più chiaro, ricavato dalla noce *juglans regia* (spesso si trova mescolato con l'olio di lino) ha una colorazione meno gialla. Infine l'olio di papavero, estratto dai semi della pianta *papaver somnifer*. Semisiccativo è dei tre il più chiaro. Diffusosi un poco dal Settecento, non incontrò il favore dei pittori italiani fino al XIX secolo. Chimicamente gli olii siccativi sono dei composti ottenuti per condensazione di glicerina  $C_3H_5(OH)_3$ , e di uno o più acidi. Per l'olio di lino sono appunto l'acido linoleico  $C_{17}H_{31}COOH$  e l'acido linolenico  $C_{17}H_{29}COOH$ .

Rispetto alla tempera, che si asciugava molto rapidamente, l'olio permetteva di lavorare più lentamente rendendo più semplici modifiche e ripensamenti.

Ma come qualsiasi legante, anche l'olio unito al pigmento ne modifica il colore, per un pigmento, se impiegato a tempera aveva una resa diversa che se impiegato con l'olio, dipendentemente dall'indice di rifrazione del pigmento e del medium.

Per l'olio di lino pressato a freddo o bollito (per renderlo meno giallo) l'indice di rifrazione vale circa 1,48 .

## 2.4 Pigmenti

Componente materica principale del dipinto è il pigmento, ossia una polvere di particelle delle dimensioni inferiori solitamente ai 10 micron dotate di colore proprio. Tale colore è dovuto alle componenti chimiche del pigmento. I legami chimici tra i diversi atomi caratteristici o particolari elementi presenti nel

pigmento determinano picchi o bande di assorbimento della radiazione. Esse sono caratteristiche di qualsiasi materiale (da tutte le materie organiche quali il sangue e la clorofilla che assorbono la radiazione visibile ad eccezione di quella rossa e verde rispettivamente, fino a quelle inorganiche quali i minerali o anche l'aria). Caratteristica peculiare dei pigmenti è l'assorbimento di gran parte delle lunghezze d'onda della luce nel visibile con eccezione di alcune particolari. Questo comportamento li rende interessanti proprio per il loro colore caratteristico. In realtà non tutte le sostanze in natura (o prodotte chimicamente) hanno avuto un impiego come pigmento, in quanto una seconda importante caratteristica richiesta per l'utilizzo in pittura è la stabilità. La colorazione della sostanza può infatti alterarsi nel tempo (invecchiamento) come conseguenza di alterazioni chimiche dovute ad esempio ad interazioni con il legante o anche con l'aria – ragione per cui sono state introdotte già nel Cinquecento vernici protettive ben selezionate dai pittori stessi. E' noto il caso di Rembrandt che rivestiva i suoi dipinti con una vernice prodotta con una ricetta propria, particolarmente trasparente (così da non ingiallire i colori del dipinto) e da lui giudicata sufficientemente stabile e duratura. Ovviamente man mano che nuovi pigmenti vengono scoperti o prodotti (dagli Alchimisti del secolo dei Lumi fino ai chimici moderni) è necessario attendere un lungo periodo per poter determinare quanto il pigmento sia stabile nel tempo, ragione per cui i pittori più prudenti, per non mettere a rischio le loro opere, erano molto attenti all'utilizzo di pigmenti di nuova scoperta. Un'altra circostanza in cui si può verificare instabilità dei pigmenti è la reazione chimica che può verificarsi tra due pigmenti accostati, problema che si pone sin dal Rinascimento, quando la ricerca di nuove sfumature e nuove tinte ha portato a mescolare diversi pigmenti di composizione chimica non ben determinata (essendo la Chimica moderna ben lontana dalla sua nascita). In molti trattati storici si raccomanda infatti di evitare particolari accostamenti in quanto soggetti a rapido degrado cromatico.

Propongo di seguito una raccolta dei principali pigmenti introdotti sin dall'antichità fino ai giorni nostri ed impiegati dapprima in affresco o in tempera per poi passare alla tecnica dominante dal Rinascimento fino al Novecento: la pittura ad olio.

La suddivisione in gruppi di tinta mette ben in evidenza la scarsità di tre importanti gruppi cromatici: in primo luogo l'arancione, che fino a metà Settecento non è disponibile sul mercato dei pigmenti e quindi va ottenuto tramite mescolanze di pigmenti gialli con pigmenti rossi. Il violetto è praticamente assente nella pittura fino alla sintesi del violetto di cobalto. In sua vece erano utilizzate le tinte porpora, assai più cupe essendo ottenute per sintesi additiva con azzurri e rossi mescolati. A tal riguardo è facile rilevare che il colore dell'incarnato era da ottenere necessariamente mescolando diversi pigmenti [10]. Infine le tinte verdi, nonostante la grande disponibilità di pigmenti, non erano sufficienti, a partire dal Rinascimento, a far fronte all'esigenza della rappresentazione di paesaggi naturali. Questi vengono dunque integrati con mescole binarie di blu e gialli o ancora mescole più complicate che includono anche i suddetti verdi e il bianco. [11] [12] [13] [14] [15]



Fig.2.4 – Pigmenti rossi e arancioni (sinistra) e pigmenti gialli (destra).

### 2.4.1 Pigmenti rossi

I pittori hanno avuto ampia disponibilità di pigmenti di colore rosso, sin da prima della nascita dell'arte medioevale. Essi consistevano sia in polveri derivate da piante o insetti (quindi di origine organica), denominate in genere lacche, sia di origine minerale (cinabro e suoi derivati). Le caratteristiche fisiche delle particelle di pigmento le rendevano davvero adatte all'uso in pittura, nonostante nel passaggio alla tecnica ad olio alcuni di essi abbiano perso di importanza in quanto il colore ottenuto nel nuovo medium (di alto indice di rifrazione rispetto a tempera ed acqua) era di minore qualità. La ricerca alchimistica che sin dal Settecento mira alla scoperta di nuove polveri rosse adatte ad essere impiegate come pigmento ha portato altresì alla scoperta di nuovi pigmenti stabili e dal forte potere coprente che sono andati prima ad affiancare e man mano a sostituire il tossico cinabro. Per questa ragione la tinta rossa è una delle più sicure da identificare nei dipinti deteriorati, essendo davvero di rado soggetta a degrado ed a scolorimento. Gli spettri nella banda del visibile dei pigmenti rossi sono in realtà molto simili, tanto che è difficile differenziarli a prima vista a partire dagli spettri, anche se si ricorre al range infrarosso. Tuttavia una analisi di tipo differenziale o una modellizzazione più fine permette una di riconoscere i principali pigmenti in modo abbastanza sicuro. Presentiamo in seguito le caratteristiche chimiche e pittoriche dei principali pigmenti dalla tinta rossa di uso storico. Nel lavoro di analisi che svolgiamo nei capitoli successivi limiteremo l'indagine sui tre più rappresentativi: lacca rossa, cinabro e rosso di Cadmio. [16]

**Alkanna.** L'alkanna è un pigmento di origine organica e vegetale che si ricava dalle foglie della Lawsonia Alba, un piccolo arbusto della famiglia delle Litracee provenienti dall'Arabia e dall'Egitto. Ha una tonalità rosso-bruna ed è piuttosto trasparente. Può essere falsificata dalla radice di Borraginea (Alkanna tinctoria). E' insolubile in acqua. Si può utilizzare per le velature, ma non è molto adatta per l'affresco, la tempera, l'encausto e l'olio.

PIGMENTI ROSSI		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
alkanna		$C_{16}H_{16}O_5$
bolo rosso	antichità	$Al_2O_3 * SiO_2 + Fe_2O_3$
chinacridoni	1896	
cinabrese	rinascimento	$Fe_2O_3 + CaCO_3$
cinabro	antichità	HgS
ematite (terra rossa)	antichità	$Fe_2O_3$
lacca carminio (chermes)	egizi	$C_{18}H_{12}O_9$ oppure $C_{22}H_{20}O_{13}$
lacca del Brasile	V sec	$C_{15}H_{12}O_5$
lacca di garanza	medioevo	$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$
lacca di robbia	XV sec	$C_{14}H_8O_4$
lacca rossa (cremisi)	medioevo	
minio	egizi	$Pb_3O_4$
muresside	1835	
ocra rossa	preistoria	$Fe_2O_3 * nH_2O$
porpora francese	1860 ca	
robbia sintetica (alzarina)	1868	$C_{14}H_8O_4$
rossi di marte		$Fe_2O_3 * nH_2O + Al_2O_3$
rosso anilina	1845	$C_6H_7N$
rosso di Antimonio		$Sb_2S_3$
rosso di Cadmio		CdS
rosso di Cobalto		$Co(NO_3)_2 * 6H_2O$
rosso di smalto	antichità	Vetro + $Cu_2O$
rosso veneziano	rinascimento	
sangue di drago	greci	
scarlatto di Iodio	1914	
vermiglione	XII sec	HgS

Tab. 2.1 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti rossi usati in pittura e tintoria.

**Bolo rosso.** Si tratta di un pigmento di origine inorganica, conosciuto fin dall'antichità. Proviene da alcune zone dell'Europa medio orientale e dal medio oriente. Questa terra naturale è un composto di argille caolinifere con sesquiossido di ferro. Ha un aspetto denso e untuoso al tatto ed un ottimo potere coprente. Per la sua grana estremamente fine viene utilizzato come base per le dorature, e nell'affresco

**Vermiglione.** Pigmento rosso sintetico ottenuto da zolfo e mercurio. Il procedimento potrebbe essere stato inventato in Cina attorno al 300 d.C. La produzione in Europa comincia dal XII sec, ed è già diffusa nel 1400. Costoso quanto l'oro nel Medioevo, dal XV secolo viene però usato diffusamente. Per la pittura è prodotto con il procedimento "a secco": il prodotto ottenuto è un materiale nero che viene scaldato per cristallizzare nella forma rossa e poi

macinato finemente. In seguito la sintesi fu perfezionata in Olanda (centro principale della manifattura del vermiglione del XVII sec): il materiale nero viene sublimato ad alta temperatura diventando con forma cristallina rossa un poco differente dalla precedente. L'altro procedimento di produzione viene detto per "via umida": il materiale nero viene scaldato in soluzione di solfuro ammonico o potassico (è più veloce ed economico e si ottiene però una tinta più arancione).

**Cinabro.** Forma naturale del vermiglione (antichità), è solfuro di Mercurio. Nella situazione in cui si spostano gli ioni Zolfo e Mercurio può diventare "metacinabro", che assorbe anche il rosso e quindi sembra nero. E' un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica, di colore rosso vivo che si trova in Europa nei giacimenti del Monte Amiata in Toscana, in Istria e in Spagna. Il cinabro naturale era conosciuto da molte antiche civiltà, dai Cinesi, Egizi, Greci e Romani. Si ritiene che lo scopritore del cinabro artificiale sia stato un famoso alchimista arabo del secolo VIII, al quale si deve l'introduzione in Europa, più probabilmente però gli arabi impararono il processo per prepararlo artificialmente dai Cinesi. Il metodo di preparazione era già noto all'epoca del Cennino Cennini, e nel secolo XV Venezia diventò un'importante centro di produzione del cinabro. Il cinabro artificiale viene prodotto mescolando 5 parti di mercurio e 1 parte di zolfo in una soluzione concentrata di idrossido di Potassio, scaldando fino ad ottenere la polvere rosso vivo. Viene talvolta ottenuto con altre sostanze di minor costo: minio, ossido di ferro ecc... Può assumere tinte variabili: rosso chiaro, rosso scuro, aranciate, porpora e violetto. Ha un aspetto fine ed omogeneo e un ottimo potere coprente. Si decompone in acidi e si altera con colori a base di piombo, ed è adatto in generale per tutte le tecniche pittoriche.

**Cinabrese.** Questo pigmento come appare dalla descrizione del Cennino Cennini era fatto mescolando due parti di sinopia con una di bianco di San Giovanni. E' una composizione di ossido di ferro più carbonato di calcio. Ha un discreto potere coprente. Il Cennini consiglia il cinabrese per dipingere ad affresco gli incarnati, si può utilizzare anche nella tempera. Indice di rifrazione: 1,80.

**Minio, o rosso di Saturno** (sintetico). Il Minio (Minum) era ottenuto esponendo la biacca al fuoco. Dal latino "colorare col minio" ha originato il termine che indica la miniatura dei codici medioevali. In Cina era noto già nel V sec a.C.; nel mondo occidentale compare per la prima volta al tempo degli egizi. Questo pigmento di origine inorganica, fu utilizzato dai Greci e dai Romani e durante il medioevo nei manoscritti. E' un tetrossido di piombo che si trova in quantità limitate anche allo stato naturale, viene ottenuto sinteticamente riscaldando a 480 °C sali di piombo facilmente decomponibili (litargirio) o calcinando cerussa (carbonato basico di piombo). Le caratteristiche del pigmento variano a seconda della preparazione. La polvere molto fine e di colore rosso scarlatto, ha un elevato potere coprente. E' solubile in acidi e resta inalterato in alcali, in medium acquosi si trasforma in marrone o scurisce alla luce a causa della formazione del biossido di piombo. In

medium oleosi è stabile, si utilizza nella tecnica ad olio e nell'encausto, mentre è sconsigliato nell'affresco e nella tempera.

**Ocra rossa, o morellone.** Conosciuta fin dalla preistoria e impiegata da tutte le antiche civiltà, questo pigmento di origine inorganica e minerale è fondamentalmente costituito da ossidi di ferro mescolati a silicati argillosi e impurità che variano a seconda della provenienza, per questa ragione esistono varie denominazioni. Può essere ottenuto anche artificialmente per calcinazione dell'ocra gialla. Ha un elevato potere coprente e si può impiegare nell'affresco, nella tempera, nell'encausto e nell'olio. Indice di rifrazione : 2,42

**Rosso di Cadmio.** Esiste in due forme chimiche: la versione con lo Zolfo e quella più scura dove lo Zolfo è sostituito con Selenio). Il suo potere coprente e la resistenza alla luce sono superiori alle lacche pigmento, ed è blandamente tossico (non è ancora chiaro se sarà stabilito il divieto di usare cadmio nelle vernici). Questo pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica fu inventato nell'Ottocento. Il solfuro di cadmio si può ottenere con vari metodi: partendo dal nitrato di Cadmio dal quale con soda Solvay si precipita il carbonato che si scalda con Zolfo, oppure dal solfato di Cadmio con solfuro sodico. Ha una tonalità che può variare dall'arancio chiaro fino al porpora. Ha un elevato potere coprente. E' incompatibile con i colori a base di piombo, è solubile in acido solforico e nitrico. Si impiega nella tempera e nell'olio. Indice di rifrazione: 2,50.

**Rosso di Antimonio.** Questo pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica fu inventato da Bottger. Si tratta un trisolfuro di ammonio ottenuto riscaldando a bagnomaria una soluzione di tricloruro di antimonio con una soluzione di iposolfito sodico, il precipitato viene quindi lavato ed essiccato. E' poco solubile in acido cloridrico e solubile in alcali. Si utilizza per falsificare il cinabro ed è considerato un suo equivalente. Può essere impiegato nella tempera e nell'olio.

**Rosso di Cobalto.** Questo pigmento di origine minerale e inorganica, è un nitrato esavalente di cobalto. Non viene utilizzato con nessuna tecnica pittorica e non è reperibile in commercio.

**Lacca-pigmento.** Una tinta viene aggiunta a un vettore inorganico in polvere per ottenere una sostanza relativamente opaca. Una volta il termine lacca era attribuito solamente al pigmento rosso. Sono sei le principali lacche comparse sul mercato nella storia dell'Arte:

**Lacca robbia** (Egizi, e ben nota ai romani, poi dal Nord-Europa). Tintura rosso cupo estratta dalla radice della robbia (rubia tinctorum, pianta del genere Rubia, famiglia delle Rubiacee) Le più diffuse sono la robbia comune e la garanza. Presente in abbondanza per gli artisti dal XVII sec. ma rara nel medioevo. Ampie coltivazioni in Zelanda, e quindi diffusa per i pittori olandesi del XV sec. Il pittore Field ne comincia la produzione a Londra a inizio '800, e con innovazioni tecniche riguardanti anche le lacche rosa e marroni.

*Lacca di garanza o Carmin de garance.* Scoperto dal Mérimée, è un tipo di lacca robbia. Il pigmento di origine organica e vegetale si estrae dalle radici della pianta *Rubea Tinctorum* originaria della Grecia e del Medio Oriente, dai Romani sembra fosse usata solo come tintura dei tessuti, mentre in pittura iniziò ad essere impiegata dal medioevo. L'acido alizarico, si ottiene anche sinteticamente mescolando alizarina più porporina, è considerata una delle lacche più stabili; talvolta si falsifica utilizzando legni di minor pregio. La tonalità di questa lacca varia tra un cremisi intenso ed il marrone. E' piuttosto trasparente e veniva utilizzata nella tecnica a tempera ed in quella ad olio.

*Lacca rossa o cremisi* (medioevale, dalla Polonia): è ottenuta dalla secrezione gommosa della cocciniglia. Poiché veniva ricavata dai parassiti dell'erba perenne *Scleranthus* (strappando la pianta da terra per togliere il grumo di insetti e poi rimettendola a terra), e il periodo di raccolta era di 2 settimane l'anno, tale prodotto era molto costoso. Il chermes era usato moltissimo anche come tintura per vestiti (XVI sec.)

*Lacca carminio*, (medioevale, già dagli egizi). E' una resina chiamata Lac di insetti (chermes) che infestano alberi originari dell'india.

*Chermes* (cremisi). Dall'erimologia "derivato da un verme", è un composto rosso estratto dall'insetto *Kermes vermilio* femmina che infesta la quercia spinosa (area del Mediterraneo e dell'America meridionale). La tintura si ottiene schiacciando gli insetti incrostati di resina e facendoli bollire in lisciva. La resina che se ne ricava, una composizione di acido chermesico e alluminio, viene essiccata e polverizzata. La terminologia con cui viene denominato storicamente è, così come per gli altri pigmenti, è confusa: alcuni storici credono che l'insetto sia una bacca, da cui gli appellativi "tinto in grana", o nel caso opposto veniva denominato anche "vermiglione", dalla parola "verme". Questo pigmento di origine organica e animale, era conosciuto fin dai tempi degli Egizi, fu utilizzato nei manoscritti durante il medioevo e dai pittori veneziani e fiamminghi dal 1500. Viene impiegata nella tecnica ad olio e poiché piuttosto trasparente si utilizza nelle velature, mentre è sconsigliata per l'affresco, la tempera e l'encausto.

*Lacca del Brasile.* Ottenuta dalle radici (poi importate) della *Caesalpinia braziliensis* e della *Caesalpinia crista*. E' effimera, in quanto se esposta alla luce sbiadisce (fu bandita dalle gilde dei tintori per tale motivo). Nel XIX sec. Era una delle lacche principali, insieme alla Robbia. Questo pigmento di origine organica e vegetale, era conosciuto fin dal V secolo. La brasilina si ottiene dalla combinazione di legni rossi, estratti da *Caesalpinia braziliensis* con allumina. La lacca può essere anche falsificata con legni meno pregiati. E' piuttosto trasparente.

**Rosso veneziano:** una terra che Tiziano usa ottenendo l'effetto del vermiglione.

**Scarlatto di Iodio.** Rosso di Iodio-Mercurio (prodotto da Vaquelin, 1914), di bella tinta ma non resistente al tempo, soprattutto negli oli.



**Chinacridoni** (1896). Pigmenti organici solidi altamente stabili, venduti dal 1959 su larga scala: costituiscono il futuro dei pigmenti dal rosso all'arancio al violetto data la non tossicità e l'alto potere colorante.

**Muresside**. Colore purpureo sintetizzato dall'acido urico estratto dal guano di uccelli del Perù (dal 1835). Colore effimero usato per le tinte.

**Porpora francese (malva)**. Estratto naturale abbastanza indelebile e intenso di alcuni licheni europei, cambiava tonalità dall'azzurro al rosso a seconda del mordente utilizzato. Fu trovata mordenzatura anche per il cotone, e ciò ne incrementò molto la diffusione negli anni a cavallo del 1860 ("decennio malva") Rosso Anilina (1845). Sottoprodotto dell'indaco trattato con agenti ossidanti che assume così colore porpora o rosso da poter fissare sui tessuti con una opportuna mordenzatura. Non fu perfezionata in quanto sul mercato erano già presenti tinte estratte dalla robbia.

**Robbia sintetica (alzarina)**. Ricreazione chimica dell'ingrediente principale della tintura: (scoperta nel 1868). Fu diffusissima per le tinte (economica e più brillante di quella naturale) nel decennio 1870-1880.

**Rosso di Marte**. E' un composto di ossido di ferro e alluminio precipitato che si ottiene dalla parziale calcinazione del giallo di Marte. Ha un ottimo potere coprente e si può utilizzare nell'affresco, nella tempera, nell'encausto e nell'olio. Indice di rifrazione: 2,24

**Rosso di smalto**. Pigmento conosciuto già al tempo degli Assiri, si tratta di un vetro colorato con ossido rameoso o porpora di Cassio che viene macinato con acqua e portato a fusione in cruogiuoli in maniera da formare una massa vetrosa. Ha un discreto potere coprente, rimane inalterato in acidi e basi. Si può utilizzare nell'affresco, nella tempera e nell'olio. Indice di rifrazione: 1,55

**Sangue di drago**. Il sangue di Drago deve il suo nome a una leggenda che Plinio racconta quale origine reale di questa resina: un grosso serpente azzannò mortalmente un elefante che morendo vi si abbatté sopra col suo peso uccidendolo a sua volta, il sangue dei due animali mescolandosi originò l'esotica sostanza. Plinio ci informa anche che il pigmento era conosciuto dai Greci. Si tratta di una resina dal colore rosso-bruno all'esterno e rosso carminio all'interno, prodotta dai frutti del Calamus Draco Willd, una pianta rampicante della famiglia delle palme e della Dracaena draco delle Giliacee. Del sangue di drago Cennino Cennini scriveva "Lasciallo pur star, e non te ne curar troppo, ché non è di condizioni da farti molto onore" questo perché è un colore facilmente alterabile.

**Ematite, o terra rossa**. Questo pigmento di origine inorganica, minerale e naturale è un'ocra rossa che i latini chiamavano *sinopis*, era conosciuta anche dai Greci e dalle precedenti civiltà. Si tratta di un sesquiossido di ferro anidro che viene

estratto, lavato ed essiccato. Secondo Plinio fu trovata per la prima nel Ponto, nella città di Sinope, dalla quale prese il nome. Plinio precisa inoltre che vi erano tre tipi di sinopia: *rubra* (rossa), *minus rubra* (meno rossa) e *inter has media* (intermedia). Della *rubra* Plinio riferisce che era molto simile al cinabro ed era assai celebrata assieme all'isola di Lemno da cui proveniva e che veniva usata per adulterare il cinabro mentre gli altri tipi di rubrica, come quello egiziano erano adatti per gli intonaci perché meglio assorbiti. Nell'italiano moderno sinopia è divenuto il termine che designa la fase di abbozzo sull'arriccio (primo intonaco) per l'affresco anche quando vengono impiegati colori diversi. Ha un ottimo potere coprente e può essere usata con tutte le tecniche pittoriche. Indice di rifrazione: 3,01 .

#### **2.4.2 Pigmenti arancioni**

Gran parte della storia dell'arte ha dovuto fare a meno di un pigmento dalla tinta arancio. Il primo ad essere scoperto è l'arancio di Cromo, ad inizio Ottocento. In realtà prima di questo pigmento dall'intensa colorazione arancione era in uso presso i pittori più forniti un'altra polvere, denominata realgar, ma la cui tinta in realtà non era particolarmente brillante da poter essere usato in olio con risultati estetici davvero notevoli. Altri pigmenti potevano imprevedibilmente assumere sfumature arancio per anomalie del processo di produzione, ma senza avere una tinta ben definita una volta identificate le materie prime da cui si poteva ottenere la polvere. Una diversa strada per ottenere colorazioni aranciate era la mescolanza di pigmenti gialli con pigmenti rossi stabili nel tempo e tra loro non interagenti. Pigmenti con queste caratteristiche erano ben noti, e disponibili in diverse tinte con conseguente possibilità di ottenere arancioni dalle diverse sfumature. La tinta arancione quindi anche dal punto di vista storico-pittorico è sempre stata vista come risultato di un processo di miscela: una tinta secondaria non associabile ad un ben definito prezioso pigmento, e quindi non portatrice di un valore simbolico come quelli attribuiti al rosso (porpora o cinabro) o al blu (lapislazzuli).

**Realgar** (solfuro di arsenico). E' l'unico vero "arancio" del Rinascimento. Ben disponibile sul mercato veneziano. Il nome deriva dall'arabo Rahj al ghar, "polvere di caverna". Plinio il Vecchio nella sua *Naturalis Historia* cita il minerale come "sandaraca" o "sandracca". Nel Medioevo, dagli alchimisti, che chiamavano il minerale "risigallo", veniva usato come medicamento. Era invero già conosciuto all'epoca degli Egizi che lo utilizzavano come ingrediente per la cosmesi femminile più che in pittura. Ha un elevato potere coprente, annerisce con i solfuri e viene attaccato dagli acidi. Per ottenere una tinta gradevole era utilizzato in genere mescolato all'orpimento nella tempera, mentre in olio perdeva molto delle sue qualità cromatiche. Indice di rifrazione: 2,46.

PIGMENTI ARANCIONI		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
arancio di Cadmio	inizio 1800	...Cd
arancio di Cromo	fine 1700	PbCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - PbMoO <sub>4</sub>
arancio di Ercolano		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * nH <sub>2</sub> O
arancio di Marte	fine 1700	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * nH <sub>2</sub> O+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
arancio di Zolfo		As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
arancio vermiglio	1830	HgS
minio arancio	egizi	PbO
realgar	egizi	As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>

Tab. 2.2 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti arancioni usati in pittura.

**Arancio vermiglio.** Fabbricato dal pittore Field (inizio Ottocento) e commercializzato dal 1830, è una versione perfezionata molto bella del tradizionale solfuro di mercurio sintetico.

**Arancio di Cadmio.** Il processo di fabbricazione era analogo al più diffuso giallo di cadmio, ma modificando le condizioni di sintesi (i granuli sono più grandi). Questo pigmento di origine inorganica, fu inventato da Stromeyer agli inizi del 1800. Il procedimento per ottenere questo solfuro di cadmio passa attraverso la precipitazione di una soluzione acida di un sale di cadmio con idrogeno solforato, variando però temperatura e acidità della soluzione rispetto al procedimento adoperato per ottenere il giallo. Ha un eccezionale potere coprente. Si altera a contatto con i colori a base di piombo e con l'acido cloridrico, mentre non sbiadisce alla luce. Resta inalterato in alcali. Può essere utilizzato con qualunque tecnica.

**Arancio di Cromo.** Sfumatura del giallo di cromo, fu il primo colore arancio puro disponibile nella storia (il realgar tende al giallo). Questo pigmento di origine inorganica, fu inventato da Vaquelin tra la fine del 1700 e l'inizio del 1800. E' una composizione di bicromato di piombo e molibdato di piombo, viene ottenuta dai sali di piombo trattati con cromato di sodio o di potassio in ambiente alcalino. Si presenta come polvere finissima e piuttosto densa. Ha un eccellente potere coprente. E' solubile a caldo in soluzioni alcaline, ma insolubile in acido acetico. Annerisce all'aria e a contatto con i solfuri. Indice di rifrazione: 2,66

**Arancio di Marte.** Pigmento inventato tra la fine del 1700 e l'inizio del 1800. E' una composizione di ossido idrato di ferro e alluminio precipitato che viene ottenuta dalla parziale calcinazione del giallo di Marte. Ha un ottimo potere coprente ed è solubile in acido cloridrico concentrato. Ulteriormente calcinato diventa prima rosso e poi bruno.

**Minio arancio o Arancio di Piombo.** Conosciuto già al tempo degli Egizi, dei Greci e dei Romani. E' un ossido di piombo. E' solubile in acido nitrico e acetico ed annerisce a contatto con i solfuri. Ha un eccellente potere coprente ed è stato impiegato nella tecnica ad olio.

**Arancio di Zolfo** (detto anche orpimento!). Si tratta di un pigmento di origine inorganica e sintetica, si ottiene dalla fusione dell'anidride arseniosa con zolfo dal quale risulta trisolfuro di arsenico. Ha un ottimo potere coprente, ma degrada rapidamente se usato con qualsiasi tecnica. Indice di rifrazione: 2,81

**Arancio di Ercolano.** Si tratta di una terra naturale, composta da ossidi di ferro e silicati, che viene lavata, essiccata e macinata di origine campana. Ha un buon potere coprente e si può utilizzare con tutte le tecniche.

### **2.4.3 Pigmenti gialli**

L'utilizzo del colore giallo in pittura è strettamente legato al forte valore simbolico attribuito al metallo giallo per eccellenza: l'oro. Nella pittura medievale il primato dell'oro sopra qualsiasi altra tinta ha fatto sì che l'oro puro venisse impiegato in lamine o in piccole particelle proprio come "pigmento" fondamentale. Si pensi alle ampie campiture in lamina d'oro di certe tavole medioevali o ancora alle aureole dei Santi, che hanno mantenuto tale materiale anche ben oltre il Rinascimento. Nonostante esistessero già diverse polveri dalle tinte giallo brillante, l'alto valore simbolico del color oro (gloria, potenza e associazione alla divinità) ha fatto sì che venissero ricercati ed apprezzati particolarmente dapprima i pigmenti con tinte simili a quella dell'oro (ma di costo inferiore). Solamente con le esigenze dell'umanesimo anche gli altri pigmenti gialli di notevole qualità cromatica furono debitamente apprezzati. Invero tra questi, il giallo ottenuto dal piombo (che assunse di volta in volta denominazioni differenti, e che nel nostro contesto chiamiamo "di Napoli", e la sua variante contenente anche Stagno) e alcune ocre sono stati i più apprezzati. Dall'Ottocento hanno cominciato a fare la loro comparsa anche altre tinte più brillanti, altrettanto stabili, ma spesso di inferiore potere coprente. Tuttavia le nuove esigenze coloristiche (soprattutto a partire dalla corrente "impressionista") associate a modi di stendere il colore sempre più moderni hanno portato le nuove tinte nella tavolozza dei pittori di fine Ottocento. Dal punto di vista spettrale i colori gialli hanno caratteristiche affini a quelli arancioni e rossi. Se da un lato questa specie di parentela rende necessaria una attenta analisi dello spettro per operare una buona discriminazione, dall'altro lato offre lo spunto per uno studio sistematico di "catalogazione" (vedi cap.6).

PIGMENTI GIALLI		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
aureolina	1831	$\text{CoK}_3(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
coloranti al carbone	fine 1800	
giallo acido picrico	1860	
giallo anilina	fine 1800	
giallo di Bario	inizio 1800	$\text{BaCrO}_4$
giallo di Cadmio	1819	$\text{CdS}$
giallo di Cobalto	metà 1800	$\text{CoK}_3(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
giallo di Piombo e Stagno	medioevo	$\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ o $\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$
giallo di smalto		Vetro + $\text{CdS}$
giallo di Spincervino	greci	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$
giallo di Zinco	metà 1800	$\text{ZnCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$
giallo indiano	XVII sec.	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{MgO}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
giallo limone (o di Cromo)	1804	$\text{PbCrO}_4$ (PbO 69 %, $\text{CrO}_3$ 31%)
giallo Napoli	egizi	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$
giallo Turner	XVIII sec.	$\text{PbClO}$
gommagutta	1615	
lacca gialla (arzica)	romani	$\text{Al}(\text{OH})_3$
lacca zafferano	egizi	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$
lamina d'oro	medioevo	$\text{Au}$
litagirio	antichità	$\text{PbO}$
massicot	antichità	$\text{PbO}$
ocra gialla	antichità	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
oro musivo	medioevo	$\text{SnS}_2$
orpimento	antichità	$\text{As}_2\text{S}_3$
pink giallo		

Tab. 2.3 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti gialli usati in pittura.

**Lamina d'oro:** foglia d'oro ottenuta martellando monete e trasformandole in lamine sottilissime (lavoro svolto da artigiani specializzati: i battiloro). Viene attaccata alla superficie con albume o gomma o miele o succhi vegetali (mordenti all'acqua) con aggiunta di vernice per evitare il distacco con l'umidità, oppure con mordenti all'olio. Per brunire (rendere lucente) la superficie si strofinava con un oggetto duro. In altri casi (per le aureole e lumeggiature) intenzionalmente la superficie non veniva brunita, così da ottenere un effetto di luccichio.

**Oro in polvere.** L'oro veniva anche usato come pigmento in polvere con procedimenti difficili per ottenerlo (poichè la pestatura nel mortaio tende a fondere le particelle): macinandolo con mercurio che veniva poi fatto vaporizzare oppure macinandolo con miele o sale per evitare che le particelle d'oro si saldassero insieme.

**Oro musivo** (aurum musaicum). Pigmento giallo usato come falso oro nella doratura delle pergamene. È a base di solfuro di stagno. Questo pigmento conosciuto fin dal medioevo, è di origine inorganica, minerale e sintetica, si tratta di un composto di bisolfuro di stagno ottenuto mediante precipitazione di cloruro di stagno con idrogeno solforato. È insolubile in acqua. Veniva utilizzato al posto dell'oro vero ma si impiegava anche per imitare i riflessi del bronzo. Originariamente veniva impiegata nella fabbricazione del mosaico (da questi il nome) e si adoperava anche nella tecnica ad olio.

**Antimoniato di piombo:** nel medioevo detto Giallorino. Nel XVII sec. Era conosciuto come Giallo di Napoli perché reperibile sulle pendici del Vesuvio ed era già noto agli Egizi (ma non si sa come lo chiamassero), ottenendolo da ossido di piombo e ossido di antimonio. Si ottiene dall'ossidazione dell'antimonio fuso in carenza d'aria aggiungendo 12 parti di antimonio, 8 di minio e 4 di ossido di zinco. La composizione che ne deriva è un antimoniato basico di piombo. Presenta varie tonalità che variano dal limone, aranciato, verdastro e rosato. Si altera con colori a base di zolfo e ferro e in acidi. Ha un eccellente potere coprente. Indice di rifrazione: 2,18

**Giallo di Bario** (o d'oltremare) È un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica. Dalla tonalità piuttosto chiara fu inventato all'inizio del 1800 dal francese Vauquelin, è un cromato di bario ottenuto mediante la precipitazione di una soluzione di cloruro di bario con cromato di potassio. No subisce variazioni esposto all'aria e ha un basso potere coprente.

**Gialli di piombo e stagno** o giallolino, certamente confusi dai pittori anche con il giallo di Napoli. Si fabbrica fondendo in un crogiuolo una miscela di 3 parti di biossido di piombo e 1 parte di biossido di stagno a circa 700 °C che da luogo a un composto di stannato di Piombo o Silicio stannato di Piombo. La sua scoperta si colloca nel tardo medioevo, Cennino Cennini ce ne dà notizia. Si altera e annerisce a contatto con i solfuri. È solubile in acido nitrico. Ha un eccellente potere coprente. È utilizzabile nella tecnica ad affresco ed a olio. Sconsigliato per encausto e tempera. Indice di rifrazione: 2,0

**Massicot** o giallolino (monossido di piombo). È un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica. Conosciuto dalle antiche civiltà quali quella greca e romana, il Massicot è un ossido di piombo ottenuto dall'ossidazione diretta della biacca a 300 °C. Ha un ottimo potere coprente ma si altera a 480 °C diventando rosso minio e annerisce a contatto con i solfuri. Veniva utilizzato sia nelle tecniche a tempera che ad olio. Indice di rifrazione: 2,71

**Litagirio.** È un monossido di piombo ottenuto dall'ossidazione diretta a 400 °C del giallo Massicot. Fu utilizzato sia dagli Egizi che dai Greci del periodo classico e fu conosciutissimo dalle civiltà antiche. Ha un elevato potere coprente ed è

solubile in acido nitrico e acetico. Annerisce a contatto con i solfuri e a 480 °C diventa rosso minio. Viene utilizzato nelle tecniche a tempera e ad olio.

**Orpimento.** (solfuro di arsenico): egizio. Sia in versione naturale che sintetica (il Cennini avverte che è tossico), dà “auripigmentum” – “color dell’oro”. Già usato dai Romani. Gli artisti tendono a preferirgli il giallo di piombo-stagno, più economico. È un pigmento di origine organica, minerale e sintetica, è un trisolfuro di arsenico che si ottiene sciogliendo dell'arsenico in acido cloridrico in corrente di idrogeno solforato. Ha un eccellente potere coprente, resta inalterato in acido ad eccezione di quelli con piombo e rame. Durante il medioevo venne impiegato nella pittura dei codici miniati. Perdeva però le sue qualità nell’olio. Indice di rifrazione: 2,81

**Lacca gialla o arzica.** Estratta dalla guadarella (*Reseda luteola*, detta anche “erba dei tintori”), è un buon sostituto dell’orpimento, ma si sbiadisce all’aria. Usata dai tintori soprattutto per la seta. Chimicamente è una composizione di idrato di alluminio e pigmento azoico, derivati del catrame. Era conosciuta dal I secolo a.C. presso i romani, E’ una lacca piuttosto che si utilizza nell’acquerello e come equivalente della Gommagutta, ma perde qualità nell’olio.

**Lacca Zafferano** (*crocus sativus*). Quando mescolato con albume il colore che si ottiene è molto intenso e coprente; questo era mescolato con verderame o azzurrite per ottenere belle sfumature di verde. La crocina, si ricava dagli stimmi del *Crocus sativus*, un fiore coltivato nell'Europa meridionale e in alcune zone dell'Asia. Conosciuto fin dall'epoca degli Egizi fu utilizzato soprattutto nel XV secolo. Se usato da solo è piuttosto trasparente ed è solubile in acqua, per cui si usava nella tecnica ad acquarello. Può essere falsificato con azo-composti di origine sintetica.

**Giallo Indiano.** Appare in Europa attraverso i commercianti inglesi e Olandesi della Compagnia delle Indie dal XVII sec., è noto in india sin dal XV secolo come puree, puri o peori ma è di origine persiana. Prodotto nel villaggio di Mirzapur con urina essiccata e compressa di mucche nutrite esclusivamente con foglie di mango, la produzione scompare nel primo decennio del Novecento, scoperta l’origine del pigmento e la cattiva condizione in cui erano costretti gli animali. Il colorante del pigmento in realtà è un sale di calcio e magnesio derivato dal mango. Il colore che prendeva la polvere era un giallo oro profondo. Questa miscela di origine indiana e persiana, utilizzata in Asia dal V secolo in poi e successivamente in occidente durante il medioevo. Il pigmento ha un odore decisamente sgradevole e dall’aspetto trasparente che può essere impiegato nella tempera, nell’encausto, nell’olio e acquerello. Per il suo scarso potere coprente viene spesso utilizzato per le velature. Indice di rifrazione: 1,7

**Gommagutta.** E’ un pigmento organico arancione proveniente dalla Cambogia (dal 1615). Il materiale grezzo è resina solidificata di alberi del genere *Garcinia*

(sud-est asiatico). Sbiadisce rapidamente alla luce viva. Usata per acquarelli più che in olio. E' un pigmento di origine organica, vegetale e sintetica, si tratta di un composto di resine dalla tonalità giallo-oro, proveniente dalla Cambogia, già noto ai romani (Plinio ce ne dà notizia), ma utilizzato in Europa solo dal 1500. Si ottiene dal tronco di un albero l'Hanburji Morella della famiglia delle Garcine che durante la stagione delle piogge viene sottoposto a incisioni spiraliformi dalle quali cola la resina. La composizione della gommagutta è formata al 70% di resina di gargina, 25% di resina, 1% di gomma e oli essenziali. Ha un aspetto trasparente ma è utilizzabile con le tecniche a tempera, olio ed acquerello.

**Pink giallo:** estratto di guaderella, ginestra o bacche acerbe del Ramno, dalla sfumatura giallognola. Il termine si riferisce al metodo di sintesi, che identifica pigmenti costituiti da colorante organico trasportato da una polvere inorganica, secondo un procedimento puramente fisico (e non chimico come invece avviene per le lacche). Cade in disuso a fine Settecento. Si noti che la parola Pink non identifica il colore: ci sono anche pink verdi, marroni, rosa.

**Giallo di Cadmio.** Si tratta di solfuro di cadmio (1819, Stromeyer), ricco, coprente, che non sbiadisce con la luce. Fu trovato come un sottoprodotto della fabbrica dello zinco. Per la produzione diretta l'alto costo del cadmio si ripercuoteva sul pigmento. Da metà ottocento comincia a figurare nei cataloghi dei produttori di pigmenti. In natura si trova sotto forma di un minerale chiamato greenockite. Ha un elevato potere coprente. Si altera con colori a base di piombo e in acido cloridrico. Indice di rifrazione: 2,4

**Giallo Turner o giallo brevettato.** Chimicamente si tratta di ossicloruro di piombo. Fu introdotto in pittura dall'omonimo pittore. Tuttavia non ebbe grande seguito tra i grandi maestri della pittura mentre si diffuse maggiormente tra i pittori di second'ordine e amatoriali.

**Giallo limone (giallo di Cromo).** Fu inventato nel 1804 da Vaquelin, ma la sostanza, non applicata in pittura, era già nota prima. La sfumatura del cromato di piombo è regolata nella coprecipitazione con solfato di piombo. Aumentando il cromato il giallo diventa progressivamente più scuro. Quindi il giallo di Cromo presenta varie tonalità che vanno dal giallo chiaro e limone a quelle scure e aranciate. La temperatura di sintesi, influenzando sulla dimensione dei granuli, cambia anch'essa la tinta. Molto costoso in quanto l'unica fonte di cromo nota si trovava in Siberia. Fortissimo potere coprente tanto da poter essere mescolato con notevoli quantità di eccipiente (come il solfato di Bario). Annerisce all'aria e a contatto con il solfuro di sodio, ma vista la possibilità di rivestire i quadri di vernice è possibile utilizzarlo nella tempera ed olio. Indice di rifrazione: 2,37

**Aureolina, o giallo di cobalto.** Fu inventato nel 1831 da Fisher e introdotto sul mercato nel 1861. Fu usato soprattutto come acquerello, in quanto chi dipingeva ad olio aveva a disposizione pigmenti gialli più economici e migliori. Si ottiene



mediante la precipitazione del nitrato di cobalto con carbonato di sodio che successivamente viene lavato e asciugato. Indice di rifrazione: 1,72

**Giallo di Zinco.** Si tratta di cromato di zinco (Vaquelin, metà Ottocento). Si fabbrica aggiungendo una soluzione di bicromato di potassio ad una soluzione di solfato di zinco da cui ne risulta un cromato basico di zinco e potassio. Piuttosto resistente è solo parzialmente solubile in acqua. Indice di rifrazione: 1,74

**Giallo acido picrico.** Colorante organico, si tratta di cristalli giallo brillante prodotti come tintura per la seta dal 1840-50. Si ottiene dal fenolo (acido carbolico) ricavato a sua volta dal catrame (residuo della produzione del gas per l'illuminazione). Vista la scarsa resistenza alla luce, negli anni Sessanta dell'Ottocento il suo uso decade.

**Giallo anilina.** Fu il primo azocolorante, ottenuto facendo reagire l'anilina con l'acido nitroso. Colore giallo brillante per le tinte.

**Coloranti al Carbone.** Varie tinte dai nomi commerciali quali “giallo limone” ecc. Sono invero colori poco duraturi. La loro evoluzione dal secondo decennio del Novecento porta a coloranti migliori.

**Ocra gialla.** *Okhròs* in greco significa giallo, quindi l'ocra è il colore giallo per antonomasia, il più antico il più usato fin dalla preistoria ed è diffuso su tutto il pianeta. Oggi il termine è attribuito anche alle terre rosse per via dell'espressione ochra usta con cui i Romani indicarono il pigmento ottenuto per calcinazione dalla terra gialla. La composizione chimica è essenzialmente idrossido di ferro (limonite), macinato, lavato ed asciugato. Può variare tonalità a seconda dei luoghi di provenienza: chiara, media, scura, dorata e aranciata. Le polveri chiare sono più fini delle scure. Ha un buon potere coprente. Indice di rifrazione: 2,2

**Giallo di smalto.** E' un pigmento composto da vetro colorato con solfuro di cadmio che viene macinato con acqua e quindi portato a fusione in crogiuoli e nuovamente macinato. Nonostante il potere coprente non alto, era utilizzato anche nella tecnica ad olio. Indice di rifrazione: 1,55

**Giallo di Spincervino.** Si ottiene da un frutto il *Rhamnus cartharticus*, coltivato in Turchia, sud della Francia e Spagna, da cui si ricava la ramnetina. Fu utilizzato dai greci nel periodo classico e successivamente in epoca medioevale. Ha un basso potere coprente e viene utilizzato soprattutto per le velature. Si utilizza nella tempera, olio e acquerello.

**Giallo di Cobalto.** E' un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica, fu inventato nella metà dell'1800, si ottiene mediante la precipitazione del nitrato di cobalto con carbonato di sodio che successivamente viene lavato e asciugato. Indice di rifrazione: 1,72.



Fig. 2.5 – Pigmenti verdi (sinistra) e pigmenti blu (destra).

#### 2.4.4 pigmenti verdi

Ancora più che per le altre tinte, nel caso della tinta verde vale la distinzione dei pigmenti in due grandi categorie: terre-pigmenti organici e pigmenti di origine minerale. Molti di questi verdi hanno origine antica, ma mentre nel periodo medievale il verde era poco usato essendo gli sfondi paesaggistici molto semplificati, nel Rinascimento la ricerca nella direzione di una fine descrizione paesaggistica richiedeva più sfumature di quanti i semplici pigmenti puri erano in grado di fornirne. Invero la ricerca di nuovi pigmenti non è stata in grado di soddisfare queste richieste, ma d'altro canto la possibilità di ottenere nuove sfumature di verde come colore secondario ottenuto da miscele di gialli, blu e verdi ha garantito una ricchissima gamma di sfumature. I pigmenti verdi puri più antichi, a differenza delle altre tinte sono tutti caratterizzati dalla presenza dello stesso elemento: il rame. La loro firma spettrale è però differente, così come è differente da quella dei verdi ottenuti da miscele. È quindi davvero interessante studiare dal punto di vista spettrofotometrico il caso dei pigmenti verdi e delle loro miscele. Nello studio che si effettua nei capitoli successivi ci si basa su una piccola rappresentanza dei pigmenti verdi più importanti per la pittura ad olio: malachite, verderame e terra verde.

**Crisocolla.** Il pigmento di origine inorganica, minerale e naturale era già noto agli Egizi, ai Greci e ai Romani. Chrysocolla, che in greco significava “che sta attaccato all'oro”, era il nome dato ai minerali verdi di rame che oggi riconosciamo come malachite e crisocolla. Il pigmento, un composto di silicato idrato di rame con carbonato basico di rame e malachite, viene estratto dalle miniere ed è il risultato dell'alterazione di minerali misti di rame ad acque silicifere. E' discretamente coprente.

**Pink verde.** Si tratta di un pigmento secondario ottenuto mescolando pink giallo con pigmenti blu, ma commercializzato già come pigmento a sè stante.

PIGMENTI VERDI		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
vetriolo di Venere	medioevo	$\text{CuSO}_4$
crisocolla	egizi	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + \text{CuCO}_3(\text{OH})_2$
lacca verde (Hooker)		$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
malachite	antichità	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
pink verde		
resinato di rame	greci	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \text{ Cr}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
terra verde	antichità	contiene Mg, Al, K
verde Brunswik	fine 1700	$\text{CuCl}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2$
verde di Cobalto		$\text{Co} \cdot \text{ZnCrO}_4$
verde di guignet	1838	$\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnCrO}_4$
verde di Montagna	medioevo	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + \text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
verde di Scheele	1775	$\text{CuHAsO}_3$
verde di smalto	metà XV sec.	Vetro + $\text{Cu}(\text{OH})_2$
verde iris		organico
verde linfa		organico
verde smeraldo	1814	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)$
verde veronese	inizio 1800	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
verderame	greca	acetati di rame
verditer	1657	$\text{CuCO}_3 \cdot (\text{OH})_2$

Tab. 2.4 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti verdi usati in pittura.

**Vetriolo di Venere** (solfato di rame azzurro). Di origine medioevale, non viene impiegato nella pittura più recente.

**Verde di Montagna.** È un pigmento composto di malachite e azzurrite (carbonato basico di rame) che si ottiene dalla malachite. Fu utilizzata durante il medioevo e nel XVIII secolo. Ha un ottimo potere coprente. Indice di rifrazione: 1,87

**Verderame** (grunspan in tedesco). Prodotto corrodendo rame on vapori di aceto (detta anche “ruggine di rame”). Introdotto in Germania dalla Spagna, è di origine araba o greca. Gli acidi usati per prepararlo hanno corroso le pergamene, e alcuni pigmenti accostati al verderame tendono a deteriorarsi. Altri nomi sono verdeterra e verde di Spagna.

**Verde linfa.** E' ottenuto dal succo delle bacche di ramno (denso e utilizzabile senza agglutinanti). Usato per pergamena ma non resistente per le pale d'altare.

**Verde iris.** Ottenuto dal succo di queste piante (il fiore è noto anche come giaggiolo), mescolato con acqua o un addensante come l'allume per miniare i manoscritti. Non resistenti però per le pale d'altare.

**Verde di smalto.** Si ottiene dal vetro colorato con ossido di rame o di cromo che viene quindi macinato con acqua e poi portato a fusione in crogiuoli in modo da formare una massa vetrosa. Ha un discreto potere coprente e può essere utilizzato con l'affresco, la tempera e l'olio. Indice di rifrazione: 1,55

**Resinato di rame.** È un sale di rame e resine acide che diventa popolare a metà XV sec, quanto il verderame si dimostra inadatto per il legante olio. Ottenuto dal verderame combinato con la trementina, oppure mescolando il verderame con una resina (procedimento che dava un composto diverso). Non ha una composizione definita, ma indica mescolanze di Sali verdi di rame con resine. Usato molto tra tardo XV secolo e XVI sec. Era conosciuto dai Greci e fu utilizzato nel medioevo e nel rinascimento. In alcuni composti scurisce rapidamente diventando marrone. Si altera con il bianco di piombo e in alcali.

**Lacca verde** o verde di Hooker Questo pigmento inventato da Hooker, è una miscela di due pigmenti: la lacca gialla di Gaude e il blu di Prussia, talvolta la lacca gialla viene sostituita con la gommagutta. La composizione risulta essere un idrato di alluminio e pigmento azoico più ferro cianuro ferrico. Come tutte le lacche è piuttosto trasparente e tende a diventare blu per l'instabilità del giallo. Si utilizza nell'olio, nell'acquerello e nelle velature. Sconsigliato per l'affresco, l'encausto e la tempera.

**Malachite.** È un pigmento di origine inorganica e minerale, conosciuto dalle antiche civiltà, Egizi, Greci, Romani e Bizantini. Si tratta di un carbonato basico di rame ottenuto dalla macinazione della malachite. Si altera e annerisce per riscaldamento. Ha un ottimo potere coprente. Si può impiegare nell'affresco, nella tempera e nell'olio. Sconsigliato per l'encausto. Indice di rifrazione: 1,87

**Verde di Scheele** (1775, Scheele), arsenito di rame. Ha una tonalità leggermente sporca. Si hanno prove del suo utilizzo solo in Turner e Manet. È una composizione di arsenito di rame acido che si ottiene dalla precipitazione di solfato di rame esente da ferro con arsenito potassico. Si altera a contatto con il piombo e si decompone in acidi.

**Verde smeraldo,** o verde Vienna o verde schweinfurt. Creato nel 1814 da Russ e Sattler, si tratta di acetoarsenito di Rame: i bei cristalli verdi sono derivati dalla reazione del verderame sciolto in aceto con arsenico bianco e carbonato di sodio. E' stata diffusa la sua ricetta solo nel 1822, momento dal quale ha cominciato una vasta diffusione. Il contenuto di arsenico lo rivelò in seguito inadatto alla decorazione di interni, per il quale era stato molto in voga. È ottenuto mediante la precipitazione di 4 parti di acetato basico di rame e 8 parti di acido arsenioso o acetico, mescolando fino alla separazione del colore. È un pigmento piuttosto instabile e si altera con idrogeno solforato, è soggetto ad annerimenti; perciò nonostante il discreto potere coprente non è molto utilizzato.

**Vert emeraude o di Guignet.** Scoperto nel 1838 da Pannetier, la sua composizione è ossido di cromo idrato, che rispetto al cromo solo ha sfumatura verde profondo freddo e leggermente trasparente. Talvolta è presente anche del cromato di zinco. Ha un discreto potere coprente.

**“Verde cromo”.** Miscela di blu di Prussia e giallo cromo disponibile sul mercato.

**Verde di cobalto.** Ottenuto da una composizione simile a quella del blu di cobalto ma con l'allumina sostituita tutta o in parte da giallo di zinco (1780, ma commercialmente ben disponibile da quando si ottiene facilmente l'ossido di zinco, ossia a metà Ottocento). Colore brillante molto stabile ma non troppo coprente, costoso.

**Verdi anilina.** Composti moderni ottenuti a partire dall'anilina.

**Terra verde.** Questo pigmento era conosciuto dai Greci e dai Romani e utilizzato durante il medioevo ed il rinascimento. È costituito da silicati ferrosi e ferrici di potassio, manganese e alluminio più ossidi di ferro, alluminio e potassio. Si ottiene dalla decomposizione dell'angite in acido cloridrico diluito che viene successivamente purificata e dai minerali di Glauconite e Celaudonite. Il verde di calce è terra verde colorata con le aniline. È un verde dalla tinta spenta ma solidissima, durante il medioevo veniva utilizzato anche al posto del bolo armeno per la preparazione dei fondi argentati. Ha un discreto potere coprente.

**Verditer.** È un pigmento inventato nel 1657 da Robert Boyle. Si tratta di un carbonato basico di rame ottenuto dalla precipitazione di solfato di rame per mezzo di calce e potassa trattata in seguito con cloruro ammonico e solfato di rame. Può assumere talvolta tonalità azzurre. Ha un ottimo potere coprente. Indice di rifrazione: 1,75

**Verde veronese.** E' un arseniato di rame che fu inventato all'inizio dell'Ottocento. Ha un discreto potere coprente, è insolubile in acqua, è invece solubile in alcool e ammoniaca. Si può utilizzare nella tempera e nell'olio.

**Verde di Brunswik.** Questo pigmento fu inventato alla fine del 1700 da Gravenhorst, si tratta di un cloruro basico di rame o ossicloruro di rame che si fabbrica coprendo limature di rame con cloruro di ammonio, il precipitato così ottenuto viene quindi lavato ed essiccato.

**Verdi da mescole.** Velasquez ha sempre usato mescolanze di azzurrite e oca gialla o azzurrite e giallo di piombo-stagno, anziché verdi puri. A volte anziché mescolare i pigmenti, si usava la velatura (un manuale del 1795 dice di un bel verde velando l'azzurro di pink marrone). I paesaggisti facevano ampio uso di complesse miscele. Reimbrandt usa miscele molto complesse, basandosi su pochi pigmenti che era sicuro fossero stabili.

### 2.4.5 Pigmenti blu

Dagli smalti egizi fino ai cieli degli Impressionisti è evidente come in pittura alle tinte azzurre sia sempre stato attribuito un valore particolare. I pigmenti blu sono stati in realtà quelli più preziosi e più difficili da ottenere, e tanto costosi da portare i governi del Settecento a finanziare ricerche col fine di trovare nuovi sostituti sintetici più a buon mercato (ricerche dalle quali nasce in primis il blu di Prussia). La natura dei pigmenti azzurri più antichi è quasi esclusivamente minerale (azzurrite e lapislazzuli) con la singolare eccezione della tintura color indaco, l'unica a tener testa per misteriosità a quella della tintura porpora romana e fenica. È proprio la rarità dei pigmenti blu ad averli resi così attraenti nel Medioevo ed a dargli la possibilità di tingere il manto delle Madonne fino ad acquistare a loro volta un forte valore simbolico. I pigmenti ottocenteschi e del secolo scorso ottenuti tramite sintesi in laboratorio avevano invece due principali obiettivi: dapprima andare a sostituire per analogia lo storico lapislazzuli e l'indaco, successivamente andare ad esplorare nuove sfumature, soprattutto le più cupe. Nel lavoro che segue come rappresentativi sono stati scelti l'azzurrite, l'oltremare (lapislazzuli artificiale, di analoga composizione chimica ma chiaramente di minor costo) e il blu di Cobalto. Lo spettro di questi pigmenti è nella banda del visibile assai simile, ma nel range infrarosso si differenziano notevolmente. Ciò permette quindi di avere una controprova ottica per distinguere il pigmento al di là di una analisi elementare degli strati pittorici di un dipinto.

**Fritta egizia o blu egizio** (2500 aC – età del bronzo). Miscela di calce (ossido di calcio) con ossido di rame (da malachite) e quattro parti di quarzo (silice), cotte tra 800 e 900 °C. Poi si macina il fragile materiale ottenuto di colore blu opaco. Questo pigmento di origine inorganica e sintetica è stato uno dei blu più preziosi e più studiati della storia. Conosciuto dagli Egizi, dagli Etruschi, dai Greci e dai Romani fu impiegato anche nel medioevo e nel rinascimento. Si tratta di un doppio silicato di rame e calcio, ottenuto dal riscaldamento della silice, malachite, carbonato di calcio e carbonato di sodio. Esistono varie ricette per la sua preparazione. Può essere confuso con l'azzurrite per la sua tonalità azzurra tendente al verde, ma si differenzia da quella poiché insolubile in acidi anche a caldo. Ha un discreto potere coprente, ma perde qualità in olio. Indice di rifrazione: 1,6

**Terra azzurra o vivianite** Questo pigmento, dal colore azzurro verdognolo era conosciuto dai Greci nell'età classica. Si tratta di un fosfato di ferro octoidrato che viene ottenuto dalla macinazione del materiale di base. Ha un discreto potere coprente e si può utilizzare con l'affresco, la tempera, l'encausto e l'olio. Indice di rifrazione: 1,62

**Glaucofane.** Si tratta di un pigmento di origine inorganica e sintetica conosciuto fin dall'antichità, è una miscela di silicati complessi di sodio, magnesio, ferro e alluminio. E' inalterabile in acidi. Si può impiegare con la tempera.

PIGMENTI BLU		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
blu egizio	età del bronzo	$\text{CaO} * \text{CuO} * 4\text{SiO}_2$
azzurrite	egizi	$2\text{CuCO}_3 * \text{Cu}(\text{OH})_2$
azzurro ceruleo	fine 1800	$\text{CoO} * n\text{SnO}_2 + \text{CoSn}(\text{OH})_6$
azzurro rame		$\text{CuCO}_3$
blu anilina		
blu di Anversa		$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
blu di Cobalto	fine 1700	$\text{CoAl}_2\text{O}$
blu di Manganese	1935	$\text{BaMnO}_4 * \text{BaSO}_4$
blu di Prussia	1704	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
blu di smalto	egizi	$\text{SiO}_2, \text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CoO}$
glaucofane		$\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4 * (\text{FeMg})_4(\text{SiO}_3)_4$
guado	antichità	
indaco	3000a.C.	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$
indaco sintetico	1877	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$
monastral blue	1935	
oltremare	Vi sec.	$3\text{Na}_2\text{O} * 3\text{Al}_2\text{O}_3 * 6\text{SiO}_2 * \text{Na}_2\text{S}$
oltremare artificiale	1828	$2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 * \text{Na}_2\text{S}_2$
terra azzurra	greci	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 * 8\text{H}_2\text{O}$

Tab. 2.5 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti blu usati in pittura e in tintoria.

**Azzurrite** detta anche blu bice in Inghilterra nel XVII sec, o blu turchino: di origine egizia (veniva chiamato tefer), si tratta di carbonato basico di rame, ed è un pigmento costoso. Depositi di questa pietra semipreziosa si trovano in Francia, Ungheria, Germania e Spagna. Altri nomi: per Plinio “lapis armenius”, Inghilterra “azzurro d’Alemagna”, Germania “Bergblau, ossia azzurro montagna”, o anche azzurro citramarino, per distinguerlo dall’azzurro oltremarino, ma sono possibili comunque confusioni di terminologie (soprattutto nel medioevo). Se scaldata oltre l’incandescenza diventa nera, mentre il lapislazzuli no. Macinata molto finemente l’azzurrite produce una tonalità di celeste chiaro tendente al verde adatto per dipingere i cieli. Se grossolano è di tonalità più scura ma traslucida e difficile da stendere. Da usare con legante di colla animale piuttosto che tempera all’uovo per una buona amalgama. Veniva specificatamente richiesta in molti contratti medievali. La gradazione da blu oltremare a blu verdastro avviene a causa della progressiva alterazione in malachite. Indice di rifrazione: 1,74

**Oltremare.** Dal minerale (pietra semipreziosa) lapislazzuli, originario dell’oriente. In Afghanistan pitture murali dal VI sec. Comprendono lapislazzuli. In Europa compare dal XIV sec. Il nome deriva dal fatto che viene reperito molto lontano “oltre i mari”. Il procedimento di estrazione e la distanza dei depositi del minerale

lo rendevano un pigmento molto costoso, e altamente apprezzato, sinonimo di massimo lusso nei contratti medievali. Il suo azzurro intenso è venato da screziature dorate che ne aumentano il fascino. La purezza del colore però scema quando viene macinato. È in realtà un miscuglio di minerali, con componente dominante fatta di Lazurite (alluminosilicato di sodio con impurezze di zolfo). Unico deposito noto nel Rinascimento era in Afganistan. Solo molto di recente sono stati trovati importanti depositi in Siberia e in Cile. La difficoltà principale è separare la lazurite dalle impurità degli altri minerali (secondo procedimenti medievali descritti anche dal Cennini). In generale il pigmento dal colore azzurro tendente al viola può avere tonalità sia chiare che scure. E' facilmente alterabile in acidi e assume tonalità grigio-blu. Ha un buon potere coprente nonostante il basso indice di rifrazione: 1,50. Nell'olio l'oltremare perde la sua maestosità e per riottenere un blu completamente saturo i pittori erano costretti ad aggiungervi biacca, corrompendo la purezza del materiale (passaggio dal colore medioevale a quello moderno). Negli affreschi non si è trovata una alternativa, visto che l'azzurrite a contatto con l'acqua diventa verde. Negli affreschi medioevale di conseguenza l'azzurro non compare spesso, tranne quando non si badò a spese (come ad esempio nella cappella degli Scrovegni di Giotto). Nel tardo XVI sec. le forniture di azzurrite scarseggiarono temporaneamente creando una maggior richiesta di oltremare.

***Oltremare artificiale o blu francese.*** Su concorso del governo francese, Guimet lo crea nel 1828. Composto con soda (carbonato di sodio), silice, allumina e zolfo a formare l'"oltremare verde", dal quale, macinato, si eliminano le impurità solubili. Riscaldato e rilavorato viene macinato a ricavare il pigmento. L'iniziale diffidenza dei pittori fu superata attorno al 1870, quando si vide che resisteva alla luce quanto l'oltremare naturale ed era comunque più economico del blu di Prussia. Ha caratteristiche abbastanza simili al pigmento naturale con la differenza che non presentando impurità, ha un colore più omogeneo. Si altera a contatto col piombo; ha un discreto potere coprente. Indice di rifrazione: 1,74 .

***Indaco.*** Tintura da cui si può ricavare una lacca-pigmento (con base biacca o polvere di marmo o bianco calce). La fabbricazione del pigmento risale al XII sec. Noto in Asia dal 2000 aC, deriva il suo nome dalla provenienza (India, principale produttore). Se ne ipotizza la sua presenza già su un mantello del 3000 a.C. Con lo stesso nome viene identificata anche la sua molecola, derivata dall'indolo. Oggigiorno è considerato un pessimo colorante a causa delle piccole dimensioni e del basso peso della molecola, a causa dei quali ha molta difficoltà nel "montare su fibra"; per permetterne un uso tintorio occorre ridurlo nella forma di leuco (solubile) grazie all'aggiunta di due elettroni.

L'indaco ha la particolarità, a differenza degli altri coloranti che con il tempo ingrigiscono, di tendere ad assumere una colorazione azzurro brillante. Si ricava dalla fermentazione delle foglie di *Indigofera tinctoria*. Il liquido giallo-verde che si ottiene dalla fermentazione viene fatto ossidare all'aria in ampie vasche, nelle quali viene costantemente agitato. Man mano che progredisce l'ossidazione, il



colore della soluzione vira gradualmente fino a diventare un viola-bluastro caratteristico, il color indaco. Il deposito melmoso che si è formato viene quindi raccolto e riscaldato per bloccarne la fermentazione. Una volta asciugato, viene messo in commercio in forma di pani. L'uso dell'indaco quale pigmento pittorico è noto fin dalla preistoria. Si conosce il suo impiego sia in Egitto che in altri luoghi del mondo antico. Fu impiegato nelle antiche miniature e se ne fece uso nella pittura italiana del rinascimento, nel 1700 fu utilizzato soprattutto come colorante per tessuti. Fu importato in Europa dagli Olandesi. Attualmente proviene dai paesi asiatici, Egitto e Guatemala. Ha un debole potere coprente, risulta semitrasparente. E' insolubile in acqua, etere, acidi, benzene. Per questa ragione il pigmento risultava essere ottimo per la tintura di tessuti. Formula chimica: Un altro modo di ottenere l'indaco è a partire da un tipo di lumaca (*trunculariopsis trunculus*). Il maschio secerne l'indaco vero e proprio, la femmina il dibromoindaco. (tradizione ebraica fino all'VIII sec. d.C. La molecola dell'indaco è presente anche nel colorante azzurro detto guado. Usato molto in Europa settentrionale sino a quando, nel XVII sec. fu soppiantato dall'indaco importato dall'India. Nel 1870 esistevano in India 2800 fabbriche di indaco. Ma nonostante si tratti di sostanza identiche il guado, ai tempi dei romani era considerata una tintura diversa dall'indaco.

**Indaco sintetico.** Questo pigmento fu inventato nel 1877 da Baeyer (premio Nobel nel 1905). Nel 1890 fu scoperto un valido sistema per produrlo su larga scala. E' un acido nitrocinnamico derivato dell'indaco e dell'anilina. Ha uno scarso potere coprente ed è leggermente solubile in acqua.

**Guado.** Tintura, ossia sostanza colorante estratta dalle foglie o dalle radici della pianta del guado (famiglia delle crocifere, *Isatis Tinctoria*) affine all'indaco.

**Blu di smalto.** E' un pigmento di origine inorganica, già noto al tempo degli Egizi, ma non come pigmento bensì come vetro. Solo nel rinascimento iniziò ad essere utilizzato come pigmento e nel Novecento secolo è stato sostituito con pigmento sintetico. Veniva estratto nelle miniere di Boemia e Sassonia. E' un silicato doppio di cobalto e di potassio con ossidi metallici. Si ottiene dal vetro colorato macinato con acqua. Lo smalto essendo trasparente ha un potere coprente molto scarso. Può essere utilizzato nell'affresco e nella tempera, mentre nell'olio perde le sue proprietà. Indice di rifrazione: 1,52

**Azzurro rame.** E' la versione sintetica dell'azzurrite, e chimicamente si tratta di carbonato basico di rame. Con meno ioni carbonato la sostanza diventa verdognola. E' detto anche verdeterra azzurro.

**Blu cobalto** (smaltino, o di vetro). Polvere di vetro blu contenente cobalto. Lo si ritrova già nel 1450. Il minerale cobalto abbonda nelle miniere della Sassonia. Nel XVI sec è molto usato soprattutto in Olanda. Il minerale viene arrostito per far svaporare l'arsenico e poi fuso con quarzo (sabbia) per ottenere vetro che,

rapidamente immerso nell'acqua, si frantuma. I frammenti vengono macinati. La consistenza granulosa ne rende difficile l'uso in pittura. La miglior qualità di smaltino aveva una sfumatura porpora che lo rendeva adatto a sostituire l'oltremare. Nel 1802 Thénard sintetizza l'alluminato di cobalto (Blu di cobalto), con tinta più pura di quella dell'azzurrite, dell'indaco e del blu di Prussia. Costoso ma popolare, dalla sua comparsa l'unica seria concorrenza gli venne dall'oltremare artificiale. Ha un buon potere coprente. Indice di rifrazione: 1,74

**Azzurro ceruleo** o bleu céleste. Anche questo pigmento è a base di cobalto. Inventato a metà Ottocento, si guadagnò la fama, a fine secolo, di non essere durevole. Si tratta di una composizione di ossido di cobalto e ossido di stagno e stannato di cobalto che viene ricavata dalla precipitazione di cloruro di cobalto con stannato di potassio e successiva miscelazione con silice e solfato di calcio. Ha un ottimo potere coprente. Indice di rifrazione: 1,8

**Blu di Prussia, o blu di Parigi**, o blu ferro (negli Stati Uniti). Scoperta casuale di un produttore berlinese, Diesbach (1704). La composizione chimica è ferrocianuro di ferro. Prodotto prima a Berlino, e poi anche a Parigi da un suo discepolo. È un pigmento economico. Nonostante contenga cianuro il pigmento non è tossico in modo significativo, e viene anche usato in cosmesi. Traslucido, per via delle particelle molto sottili, ha un alto potere colorante, e con pochissima aggiunta di bianco dà luogo ad una intensa colorazione azzurra. Ha una tonalità tendente al rosso. Fu anche usato come inchiostro da stampa finché non fu soppiantato dai coloranti all'anilina. Ha uno scarso potere coprente. Indice di rifrazione: 1,56

**Blu di Anversa.** Blu di Prussia mescolato con bianco.

**Monastral blue** (1935): lacca pigmento ottenuta dalla ftalocianina di rame. Assorbe completamente rosso e giallo, e ciò la rende ideale per la stampa in tricromia.

**Blu di manganese** (brevettato nel 1935).Manganato di Bario unito a particelle di solfato di Bario, presenta una leggera colorazione verde. Usato soprattutto per colorare il cemento, mentre in arte non ha avuto grande accoglienza. Questo pigmento di origine inorganica e sintetica cominciò ad essere prodotto verso la fine dell'ottocento, è un solfato-manganato di bario che viene ottenuto mediante la calcinazione di una miscela di solfato di sodio, permanganato di potassio e nitrato di bario a 750-800 °C in presenza di aria. È insolubile in acidi e alcali concentrati. Ha un buon potere coprente. Indice di rifrazione: 1,65

**Blu anilina.** E' creato con una ricetta affine a quella per creare il magenta.

### 2.4.6 Pigmenti violetti

Il violetto, ancora più che l'arancione, è una tinta praticamente assente dalla tavolozza dei pittori fino all'Ottocento. La mancanza di pigmenti con questa colorazione non poteva in questo caso essere colmata da miscele binarie in quanto mescolando rossi e blu si ottengono colori porpora molto sporchi e cupi, ben lontani dal carattere brillante e luminoso del più importante dei pigmenti violetti, quello ottenuto dal Cobalto. Non era nemmeno sentita la necessità artistica di questo colore poco naturale, esigenza che invece diventa sempre più sentita dalla fine dell'Ottocento, tanto da diventare fondamentale nella pittura impressionista.

**Pink rosa.** Derivato dal legno di Brasile, è il pink che sopravvive più a lungo (anche perché non vi erano altri pigmenti alternativi per ottenere una tinta rosa simile), tanto da arrivare a dare nella lingua inglese il nome al colore rosa.

**Violetto di cobalto.** Prodotto in Francia a partire dal 1859, è invero non molto coprente e costoso. Si tratta di un fosforo cobaltoso basico la versione scura scuro, mentre è un arseniato di cobalto quello chiaro. È incompatibile con i colori a base di rame e ferro.

**Magenta** (1859, Verguin), detta anche fucsina o roseina. È ottenuto mescolando anilina e cloruro di Stagno.

**Violetto anilina.** Si ottiene trattando il rosso anilina con cloruro d'etile. Fece grande concorrenza alla tinta malva prodotto da Perkin a metà Ottocento.

**Violetto di smalto.** È un vetro colorato con ossido di Manganese che viene macinato con l'acqua e portato a fusione fino a formare una massa vetrosa, quindi nuovamente macinato fino ad ottenere una polvere che presenta microscopici grani irregolari. Ha un discreto potere coprente e resta inalterato in acidi e basi. Indice di rifrazione: 1,55

**Violetto di Marte.** Questo pigmento di origine inorganica e sintetica è un ossido di ferro precipitato, ottenuto dalla calcinazione a temperatura elevata di ossido e solfato di ferro. Ha un ottimo potere coprente e si può impiegare nell'affresco e nella tempera. Indice di rifrazione: 3,01

**Violetto di Manganese.** Fu inventato da Leykhuf nel 1868. Si tratta di un pirofosfato mananoso ammonico e di fosfato di Manganese. Viene dapprima fuso un vaso smaltato di perossido di manganese (pirolussite) con acido fosforico, facendo bollire la massa violetta con carbonato ammonico. Si procede quindi al filtraggio, lavaggio e fusione finale. Ha un discreto potere coprente.

**Violetto da mescolanza.** Alternativa al pigmento puro. Gli impressionisti ricorrono spesso a blu cobalto o oltremare velato di lacca rossa.



Fig. 2.6 – Pigmenti viola (sinistra) e pigmenti bruni (centro) e pigmenti bianchi (destra).

PIGMENTI VIOLETTI		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
magenta	1859	SnCl
pink rosa		
violetto anilina	metà Ottocento	
violetto di Cobalto	1859	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
violetto di Manganese	1868	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
violetto di Marte		$\text{Fe}_2\text{O}_3$
violetto di smalto		Vetro + MnO

Tab. 2.6 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti violetti usati in pittura.

#### 2.4.7 Pigmenti bruni

La fonte più semplice, stabile ed a buon mercato dei colori bruni, ossia quelle tinte oscure ed opache che oggi vengono indicate in genere come marrone, è la terra, o ocre. A seconda della provenienza geografica e delle modalità di lavorazione (comunque molto semplici rispetto ai pigmenti visti in precedenza), questa assumono colorazioni che possono andare dal giallognolo al rossiccio, dalla tinta marrone scura al verde salvia. Tali tinte possono essere facilmente riconosciute nei dipinti su tela che si basano sul chiaroscuro, dai fiamminghi fino all'Ottocento. La loro caratteristica comune è il contenuto di ossido di ferro, componente caratteristico della terra. Per distinguerle chimicamente (anche se la loro composizione variabile rende tale riconoscimento chimico spesso dubbio) è la presenza di altri elementi caratteristici, come ad esempio Manganese ed Alluminio.

PIGMENTI BRUNI		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
asfalto (bitume)	XVIII sec.	
bistro	XIV sec.	Fe
rosso di Marte		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
terra di Cassel	antichità	organico+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
terra di Siena bruciata	Rinascimento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + nH <sub>2</sub> O + Si + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
terra di Siena naturale	Rinascimento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . MnH <sub>2</sub> O + MnO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . SiO <sub>2</sub> . 2(H <sub>2</sub> O)
terra d'ombra	Rinascimento	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> . nOH
terre rosse	antichità	Fe

Tab. 2.7 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti bruni usati in pittura.

**Terra di Siena naturale.** Ha una tinta giallastra. Il nome attribuito a questo colore ha evidente origine da un tipo di terra estratta in cava nella località Bagnoli di Arcidosso, nel territorio del Monte Amiata, facente parte della Repubblica di Siena in epoca medioevale, oggi inserita nella provincia di Grosseto. Tale cava, attiva fino agli Cinquanta del Novecento, produceva un inerte che veniva utilizzato come colorante anche in tempi antichissimi, e che si denominava indifferentemente “terra rossa”, “terra gialla” e anche “terra di Siena”. Lo stesso composto si trova allo stato naturale anche nella provincia di Roma e in Germania. La terra di Siena si distingue in terra di Siena naturale e terra di Siena bruciata. Si tratta di un composto di ossidi di ferro al 60% più ossido di manganese e altri minerali in percentuali variabili. Il processo di fabbricazione è semplice, consiste nella estrazione della terra e nella sua successiva frantumazione ed asciugatura. Il pigmento ha un buon potere coprente. Indice di rifrazione: 2,10

**Terra di Siena bruciata.** Quando arrostita la terra di Siena assume colorazione marrone-rossiccia.

**Terra d'ombra.** Più scura delle terre di Siena, è utilizzata anche bruciata e proviene dalla Turchia e dall'Italia. Si tratta di un colore grasso difficile da usare ma molto apprezzato per ombre e capelli. La terra d'ombra naturale, o terra di Umbria naturale è un ossido idrato di Ferro e Manganese. Il Manganese, ad esempio, ne rafforza le caratteristiche siccativie. Grazie a questa proprietà la terra d'ombra è un pigmento che aiuta ad asciugare le pitture ad olio molto più in fretta. È di media solidità, si amalgama bene con qualsiasi colore che, mescolato, viene trasformato in una tonalità più scura della tinta d'origine, appunto nella sua tonalità d'ombra, senza venirne sopraffatto. A seconda della quantità aggiunta si possono modulare vari tipi d'ombra pur mantenendo la stessa tinta di base. È molto indicato per colorazioni a pittura, quindi unito ad un legante.

**Terra di Cassel.** Di colore grigio brunastro (detto anche colore Vandyke o bruno Rubens): è un materiale organico prelevato dalla torba o dalla lignite, zona tedesca di Cassel e Colonia. Usato da van Dyke come velatura morbida. È composto da: ossidi di ferro 1%, sostanze organiche 80%, ligniti e torba.

**Asfalto o bitume.** Residuo della distillazione del petrolio dalla tinta bruna. Non asciuga bene e tende a colare se steso in strati spessi. Asciugando fa raggrinzare gli strati stesi successivamente.

**Bistro.** Pigmento scuro e catramoso ricavato dalla fuliggine prodotta bruciando legno di faggio o corteccia di betulla (già compare nei manoscritti del XIV sec.). Si tratta di un pigmento organico, in origine preparato dagli artisti trattando della comune fuliggine con acqua e sostanze addensanti naturali. A seconda della diluizione cambia la capacità coprente del pigmento, che può variare da molto debole a media. Poiché può essere facilmente reso poco coprente, è stato molto apprezzato nella cosmesi e nelle opere ad acquarello o ad olio, mentre data la sua natura poco resistente non si presta all'uso in affresco o tempera. La migliore qualità è ottenuta dalla combustione di legno di faggio, le cui ceneri sono macinate in grana molto sottile, stabilizzate con gomma arabica e destrina. È solubile con solventi aggressivi come la trementina. Nell'ultimo secolo il bistro organico è stato sostituito dal bistro minerale. È stata una tecnica molto amata dal Guercino e da Rembrandt, e andata in disuso sulla fine del XIX secolo.

**Terre o ocre rosse.** Si tratta in generali di terre dalla particolare colorazione rossiccia, tutte caratterizzate dalla presenza di ossidi di Ferro, oltre ad altri componenti a seconda della provenienza. Già usate in preistoria (pitture murali), con gli Egizi ebbero rinnovato utilizzo in arte.

**Rosso marte:** versione artificiale di un'ocra con contenuto di Ferro controllato: la tinta è porpora-marrone. Il procedimento di produzione si basa sempre sull'ossidazione del ferro.

#### **2.4.8 Pigmenti bianchi**

Nonostante l'ampia gamma di pigmenti bianchi oggi disponibili, i pittori vissuti prima dell'Ottocento avevano a disposizione pochi pigmenti bianchi, di cui due principalmente adatti per la pittura: il gesso e la biacca. La firma spettrale dei bianchi è in realtà piuttosto simile nel range del visibile – infrarosso, ma hanno diverse caratteristiche ottiche nella banda dell'ultravioletto (con la nostra strumentazione non investigabile). Comunque il loro utilizzo in arte è ragionevolmente regolato dalle caratteristiche pittoriche ben differenti: mentre il gesso è poco coprente (e quindi adatto a creare velature leggere) e molto economico (quindi usato spessissimo per le preparazioni chiare delle tele), la

biacca è molto coprente, anche se non molto costosa, e quindi adoperata per le mescolanze dei pigmenti colorati al fine di cambiarne al saturazione. Invero la tossicità di quest'ultima (contiene Piombo) ne ha precluso l'utilizzo nell'ultimo secolo (la sua qualità l'ha fatta preferire però per molto tempo nell'Ottocento ad altri bianchi nonostante la sua nota tossicità!). Dei nuovi bianchi quello di Zinco non ha grande potere coprente, mentre al contrario quello di Titanio è il più diffuso in quanto poco costoso e dall'eccezionale purezza. Tra tutti però quello con la più alta riflettenza spettrale è il Solfato di Bario, che è stato quindi scelto come riferimento per le misure di spettrofotometria (vedi cap. 3).

**Biacca** (fabbricata). Si tratta di carbonato basico di Piombo con ioni idrossido. Se scaldata diventa prima gialla (Monossido di piombo, detta massicot) e poi rossa (minio). Risale circa al 2300 aC (Anatolia e Egitto), in Cina al 600 aC. Essa è ottenuta attraverso una sostanza intermedia: sale acetato di piombo, che si forma dalla reazione del metallo di piombo con acido acetico. Vista la sua tossicità fu soppiantata solo nel XIX sec da prodotti sintetici. Nel XVII si denunciavano già i danni subiti dai laboratori nelle manifatture di biacca (usata sia per le belle arti che per le vernici domestiche). Ha trovato ottimo impiego nella tecnica ad olio, anche per la sua qualità di rapida essiccazione. Indice di rifrazione: 2,10

**Bianco di Zinco**. Creato nel 1782 da Guyton de Morveau (su commissione del governo francese per trovare un'alternativa non tossica alla biacca). Si tratta di ossido di Zinco. Non scurisce (come invece la biacca) in presenza di gas solforosi. Era già noto ai greci (sottoprodotto della manifattura dell'ottone chiamato *lana dei filosofi*). All'inizio della produzione era molto costoso, con potere coprente non grande ed asciugatura lenta in olio. Fu usato dapprima per gli acquarelli (col nome di bianco cinese). Dal 1849, con l'aggiunta di agenti essiccativi, viene ritenuto idoneo per la pittura e, con un decreto, in Francia si va a diffidare della biacca (che infatti è vietata in Francia dal 1909). Veniva prodotto con due possibili procedimenti: con metodo indiretto (francese) ossidando del metallo zinco raffinato; o con metodo diretto (americano, dal 1850) usando come materia prima un minerale di zinco grezzo (sfalerite). Rispetto alla biacca ha un tono freddo, e nell'ottocento praticamente non fu usato in pittura. Indice di rifrazione: 2,08

**Bianco d'ossa** (alternativa antica alla Biacca). E' ottenuto da ossa macinate e polvere di marmo. Conosciuto dai romani ed ampiamente usato durante il medioevo è composto dall'85% di fosfato di calcio e dal 15% di carbonato di calcio. Utilizzato sia nella tempera che nell'affresco era sconsigliato per l'olio. Indice di rifrazione: 1,62

**Barite, o solfato di Bario** o baritina (bianco permanente o bianco minerale). Non necessita di preparazione, se non la macinazione. Noto in Inghilterra dal 1830 circa. Negli oli è trasparente, e veniva usato insieme ad altri bianchi come eccipiente o come base per le lacche.

PIGMENTI BIANCHI		
nome	inizio utilizzo	formula chimica
biacca	egizi	$2 \text{Pb CO}_3 \cdot \text{Pb (OH)}_2$
bianco di calce	antichità	$\text{Ca (OH)}_2$ che diventa $\text{CaCO}_3$
bianco di Titanio	1916	$\text{TiO}_2$
bianco di Zinco	1782	$\text{ZnO}$
bianco d'ossa	romani	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
gesso	antichità	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
litopone	fine 1800	$\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$
solfato di Bario	1830	$\text{BaSO}_4$

Tab. 2.8 - Composizione chimica e periodo di utilizzo dei principali pigmenti bianchi usati in pittura.

**Gesso** (alternativa antica alla Biacca). E' un pigmento di origine minerale. Si tratta di solfato di calcio biidrato, conosciuto dalle antiche civiltà come gli egizi e i Sumeri, fu adoperato anche dai Romani. La polvere è scarsamente solubile in acqua. Viene utilizzata soprattutto nelle imprimiture e come supporto delle lacche e della doratura, oltre ad essere impiegato nella tecnica a tempera. Indice di rifrazione: 1,52

**Bianco di Titanio**. Ha due volte il potere coprente della biacca ed è molto stabile. Prodotto dal 1916 in Norvegia e Stati Uniti, è diventato rapidamente il pigmento bianco di gran lunga dominante. Questo pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica è un biossido di Titanio con l'aggiunta di solfato di Calcio e solfato di Bario che si ottiene dai vapori dello zinco bruciato al rosso bianco ed ossidato in sostanze refrattarie alla temperatura di 1000 °C . Indice di rifrazione: 2,55

**Litopone**. E' un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica, un composto di solfato di Bario e solfuro di Zinco. Fu inventato alla fine dell'ottocento da Guillame-Ferdinand conte di Doudet. Alla fine del secolo scorso veniva utilizzato come surrogato della biacca. Indice di rifrazione: 2.1

**Bianco di calce**. Ottenuto dall'idrossido di Calcio che essiccando si trasforma in carbonato di Calcio. Questo pigmento era conosciuto fin dalla preistoria e da quasi tutte le civiltà antiche, viene utilizzato prevalentemente nella preparazione della pittura a tempera e per ciò che riguarda l'affresco nella preparazione dell'intonaco, non è adatto alla tecnica ad olio. Indice di rifrazione: 2,75



## 2.5. La vernice

La funzione di una vernice è quella di proteggere lo strato pittorico dagli agenti esterni, e allo stesso tempo di rendere l'opera esteticamente più lucente e attraente. La vernice è un composto fluido compatto, che una volta asciutto costituisce una barriera solida protettiva posta sopra la superficie del dipinto. Nell'arco dei secoli, la scelta delle vernici dipendeva dalla qualità della superficie pittorica e dell'ambiente in cui il dipinto veniva collocato.

Le vernici sono essenzialmente dei composti a base di resine che possono essere disciolte negli oli siccativi (vernici grasse) o negli oli essenziali e nell'alcool (vernici magre). Nel corso dei secoli all'impiego di resine "dure" (o fossili) sciolte negli oli siccativi, si è man mano sostituito l'uso di resine "molli" sciolte negli oli essenziali o in alcool. Possono essere classificate in due gruppi: *vernici a solvente* e *vernici oleo-resinose*. Le prime sono costituite da una sostanza volatile e da una non volatile; la parte volatile evapora creando uno strato di vernice trasparente e asciutta. Sono chiamate a solvente perché sono leggere e si possono pulire facilmente con l'aiuto di alcuni solventi. Le vernici a solvente più comuni sono la coppale e l'ambra. La coppale è una resina fossile che prende il nome dal luogo in cui viene prodotta. L'ambra viene estratta dalle conifere (*Pinites succifera*), soprattutto usata per la protezione dei mobili.

Le seconde prevedono l'evaporazione della sostanza volatile, e l'indurimento lento degli oli, provocato dall'ossidazione e dalla polimerizzazione degli stessi, generando dei legami forti non semplici da sciogliere. Tra le vernici oleo-resinose più utilizzate nel mondo artistico si ricordano le *trementine*: ricavate dalla corteccia di alcuni alberi. Le trementine sono costituite da acidi resinosi vari, resine neutre ed olio volatile, di conseguenza producono anch'esse processi di ossidazione e polimerizzazione. Tra queste la più nota è la *trementina veneta*, che si ricava dalla corteccia del *Larix* europea, estratta nelle zone del Tirolo, dell'Alto Adige e del Piemonte; prende il nome da Venezia, che era la città con il più grande emporio in cui si commercializzava la trementina.

Il problema dell'alterazione del colore originale dovuto alla vernice è tutt'altro che semplice. Essa era impiegata già con l'intenzione di alterare gli equilibri originali dovuti ai pigmenti, che quindi erano precedentemente calcolati dal pittore (almeno dai più avveduti). Le vernici sono a loro volta soggette a deterioramento: possono col tempo opacizzarsi soprattutto se a stretto contatto con l'umidità.

Gran parte dei pittori, soprattutto di oltralpe e dell'Italia del nord, usavano regolarmente la vernice come strato protettivo ed estetico. Si guardi, ad esempio, alle opere di Tiziano di cui curava particolarmente la stesura della vernice, e della quale oggi balza all'occhio l'ingiallimento dovuto all'invecchiamento. Da analisi di restauro di alcune opere di Tiziano, si è avuta la conferma che il maestro completava le sue opere con diversi strati di vernice.

Tipico dei pittori fiorentini era l'uso di una vernice di tipo proteica, ottenuta impiegando la chiara d'uovo. Ma non tutti gli artisti applicavano la vernice come strato ultimo nelle loro opere: alcuni artisti utilizzavano la vernice mescolata alla preparazione dei pigmenti (ad esempio Piero della Francesca).

Già nel 1600 nel nord Europa e fino ai pittori impressionisti esistevano esperti del mestiere che, oltre a preparare le tele, verniciavano e sverniciavano le opere soprattutto quando queste dovevano essere spedite.

Appartengono al XVII e al XVIII secolo diversi trattati sulla lavorazione delle vernici e sul loro utilizzo. Tra i più noti emerge il “Trattato sopra la vernice detta comunemente cinese” pubblicato nel 1726 da Filippo Bonanni. Secondo Bonanni, e secondo le ricette fino ad allora conosciute, l’olio di lino usato per le vernici doveva essere cotto; veniva dunque bollito. Non tutte le ricette usavano il medesimo metodo. La cottura dell’olio variava a seconda del campo di azione della vernice. Le qualità dell’olio utili alla fabbricazione della vernice erano la siccatività e la purezza. Il potere siccativo dell’olio poteva essere raggiunto ad esempio unendolo ad alcune sostanze ricche di ferro come il minio, il litargirio, il verderame, messe all’interno di un sacchetto e adagiate sopra l’olio di lino caldo. Per far depurare l’olio di lino, invece, Bonanni consiglia di far bollire l’olio con acqua, entrambi in parti uguali, cosicché l’acqua evaporando rendesse l’olio privo delle impurità. Altro aspetto, non meno importante, era la trasparenza dell’olio che unito alla vernice la rendeva limpida e brillante. La chiarificazione dell’olio, da quanto è riportato nel Trattato di Bonanni, avveniva o per essiccazione al sole, o con l’aggiunta di biacca nell’olio di lino caldo. Non tutte le vernici erano incolori; alla fine del Seicento, in alcune pitture come quelle caravaggesche, ritroviamo oltre alle preparazioni brune anche vernici colorate. Lo strato preparatorio scuro è molto più assorbente, quindi se si applica una vernice questa viene assorbita in parti diversificate. Dal XVI secolo si riscontrano in alcune opere di Rubens l’utilizzo di vernici con aggiunta di bitume.

Alcuni artisti inizialmente non tennero conto degli effetti collaterali che col tempo si sarebbero verificati. Uno tra tutti era la perdita di coesione con lo strato pittorico sottostante, generando cretture. Per contro una caratteristica particolarmente prediletta dagli artisti settecenteschi era la capacità di rendere la vernice in superficie apparentemente asciutta.

L’apparente rapidità di essiccazione del bitume condusse gli artisti a stendere nello strato pittorico il bitume; pratica usata soprattutto per le pitture di paesaggio che necessitavano una rapida esecuzione.[8]

Oggi la colorazione originale di una vernice non è semplice da individuare poiché essendo lo strato più esterno, è soggetto a maggiori alterazioni, adempiendo quindi la sua funzione di protettivo. E’ quindi difficile distinguere dal colore di una vernice se effettivamente si tratta di una vernice colorata per esempio con bitume, zafferano o ocre, oppure se l’effetto colorato è dato dall’invecchiamento della vernice stessa.

num.id.	pigmento	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	categoria
1	rosso di cadmio	4,82	rosso
2	lacca rossa	variabile	rosso
3	arancio di cromo	6,50	arancione
4	giallo di Cd	4,30	giallo
5	giallo napoli	6,58	giallo
6	verde di cromo	5,21	verde
7	blu di cobalto scuro	3,86	blu
8	violetto di cobalto	3,06	violetto
9	verde oltremare	2,36	verde
10	verde rame	1,83	verde
11	azzurrite	3,83	blu
12	oltremare	2,37	blu
13	lapislazzuli	2,70	blu
14	terra verde	2,60	verde
15	malachite	4,00	verde
16	cinabro	8,15	rosso
17	giallo zinco	3,43	giallo

Tab. 2.9 – Pigmenti studiati con analisi colorimetrica e di spettro in riflettanza nei capitoli successivi

## 2.6 Una selezione di pigmenti rappresentativi

Andare a sperimentare le tecniche proposte in questo lavoro su tutti i pigmenti esposti in questa analisi storico-artistica invero risulterebbe eccessivamente confuso. Ne sono stati scelti alcuni particolarmente rilevanti per ragioni di omogeneità della composizione chimica (quelli di origine minerale in particolare), rappresentanti le tinte più importanti e dallo spettro più semplice e ben definito al variare del lotto di pigmento che è possibile reperire di volta in volta presso i fornitori (nei nostro caso la ditta Zecchi e la ditta Maimeri). La tabella 2.9 riporta l'elenco di quelli selezionati tra le diverse tinte e che verranno studiati nei capitoli successivi. Alcuni sono tra loro piuttosto simili e saranno utilideterminare quanto le diverse tecniche scelte permettono una discriminazione di pigmenti simili, altri contengono gli stessi elementi, e dunque, anche se di tinte differenti non possono essere discriminati attraverso analisi di tipo elementare; azzurrite e verderame sono caratterizzati da grani piuttosto grandi e saranno utili per determinare i cambi cromatici dovuti alla macinazione; lapislazzuli e oltremare sono caratterizzati da formula chimica analoga ma si è visto come il primo è di origine naturale, mentre l'altro artificiale.



## CAPITOLO 3

# SPETTROFOTOMETRIA IN RIFLETTANZA

Per poter osservare l'interazione tra radiazione e campione è necessario disporre di una strumentazione in grado di produrre un fascio incidente di radiazione del range di lunghezze d'onda che si vogliono osservare e di una strumentazione in grado di rivelare la radiazione una volta che ha interagito con il campione.

Per produrre una radiazione nel range VIS-NIR è sufficiente una lampada alogena oppure una ad incandescenza. Lo spettro di emissione di una lampada ad incandescenza ovviamente non è rappresentato da un valore costante e nell'elaborazione dei dati diventa importante la forma dello spettro dell'intensità  $I(\lambda)$ . Il fascio emesso dalla lampada è schermato da un contenitore nero chiuso a meno di una fessura di superficie variabile e regolata tramite un diaframma, così da selezionare alla sorgente l'intensità che incide sul campione. Oltre il diaframma il fascio è convogliato tramite una fibra ottica fino allo strato campione (FORS). Per effettuare una analisi in riflettanza sono possibili diverse geometrie. Le due principali che sono state testate sono quella con sonda costituita da sfera integratrice periferica (ossia collegata alla sorgente ed allo spettrofotometro tramite fibre ottiche)  $8^\circ:d$  e raccogliendo dunque, in prima approssimazione, tutta la radiazione diffusa dal campione ed una a fibre ottiche coassiali  $45^\circ \times 45^\circ$ . Quest'ultima geometria permette la misurazione delle superfici più irregolari, in quanto il fascio incidente irraggia una superficie inferiore ai  $2 \text{ mm}^2$ , ma non raccoglie gran parte della radiazione diffusa ed in particolare la componente di riflessione speculare dalla superficie: la radiazione incide attraverso la fibra centrale (fig.3.2) ed è raccolta da fibre disposte coassialmente. Con l'uso della sfera integratrice invece la riflessione speculare è inclusa (SPINC) [17].

Ciascuno di questi apparati viene calibrato su una superficie standard bianca di Solfato di Bario, e con riferimento a questo si ottiene lo spettro di riflettanza dei diversi campioni.

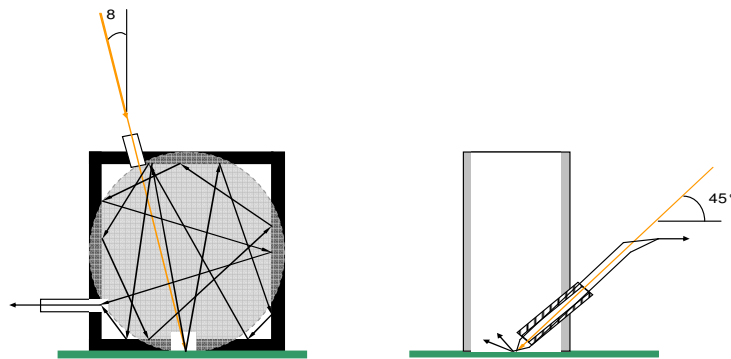


Fig. 3.1 – Schema dell'apparato sperimentale di campionamento degli spettri di riflettanza (in alto). Sonde periferiche di campionamento – sfera integratrice  $8^\circ:d$  (in basso a sinistra) e fibra coassiale  $45^\circ \times 45^\circ$  (destra).

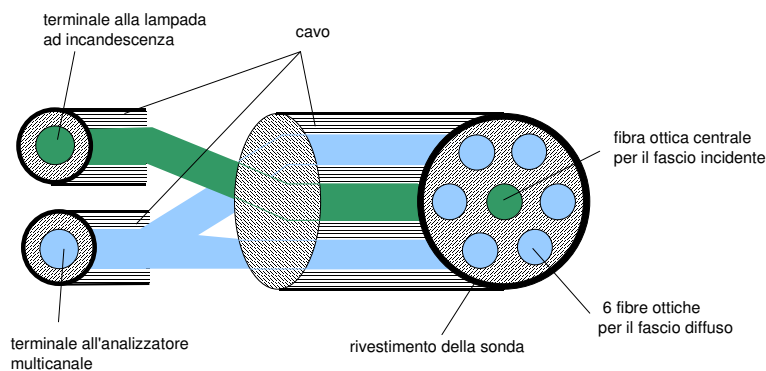


Fig. 3.2 - Sezione della sonda coassiale a sette fibre ottiche

La radiazione raccolta è effettivamente differente, ma quel che in realtà potenzialmente distingue le due tecniche è che mentre con la sfera integratrice si raccoglie tutta la radiazione diffusa all'indietro (integrata sull'angolo solido  $2\pi$ , la geometria senza sfera integratrice ne raccoglie solamente una minima parte in una ben determinata direzione. La teoria di Mie della diffusione da singola particella prevede appunto una diffusione della luce a forma bilobata con intensità diversa per ciascun angolo solido ed in dipendenza della lunghezza d'onda.

Potenzialmente dunque le due modalità differiscono per la diversa distribuzione di lunghezze d'onda raccolte, e quindi diversi spettri tra loro non strettamente correlati. Invero la teoria di Mie di singola particella non si applica a questo caso

sperimentale essendo lo scattering multiplo prevaricante su quello di singola particella. Il risultato è una diffusione isotropa sull'angolo solido di backscattering che non privilegia nessuna lunghezza d'onda in particolari direzioni, e dunque le due tecniche portano a risultati molto simili. Tuttavia la disomogeneità della superficie campione può portare a casuali variazioni di intensità di tutto lo spettro della radiazione diffusa per il fatto che questa si compone di una parte dovuta alla riflessione speculare che è dovuta all'angolo di incidenza del fascio e di una effettivamente dovuta allo scattering. L'orientamento anche a livello microscopico delle irregolarità della superficie può privilegiare alcune direzioni in cui rintracciare la componente speculare. Tale problema non si pone con la sfera integratrice in quanto integra luce diffusa e riflessa [18].

Il fascio raccolto in seguito all'interazione con il campione deve essere infine analizzato così da ottenere uno spettro di  $I(\lambda)$  modificato rispetto a quello della lampada. Questa funzione di suddivisione del fascio nelle diverse frequenze è compiuta da uno spettrofotometro. Quello da noi utilizzato è della Ocean Optics, modello HR4000 (composto di un reticolo di diffrazione, da sensori a matrice lineare CCD a 3648 elementi al silicio e infine un consueto analizzatore multicanale, che traduce quindi il dato di intensità in un segnale digitale elaborato attraverso un'interfaccia al computer). La funzione  $I(\lambda)$  che si ottiene è una funzione discreta di  $\lambda$ , ma rappresenta fedelmente lo spettro quando gli intervalli di  $\lambda$  in cui è diviso lo spettro sono numerosi e piccoli. Un programma che consente di visualizzare in modo semplice ed immediato lo spettro raccolto di  $I(\lambda)$  e associato allo spettrofotometro Ocean Optics è OOIBase32. In particolare esso permette di risolvere con facilità il problema dovuto allo spettro incidente non uniforme dovuto alla lampada ad incandescenza. Infatti preliminarmente alla presa dati è possibile effettuare una taratura del sistema.

Come riferimento viene registrato a 0% la riflettanza di un fondo nero e come 100% la riflettanza di un fondo bianco. Per quanto riguarda il bianco del fondo esistono degli standard di riferimento che vengono utilizzati per la taratura ed eventuali correzioni percentuali dei valori restituiti dall'apparato sperimentale. Tale rappresentazione dell'intensità percentuale in funzione di  $\lambda$  è detta *spettro in riflettanza*. Quello riconosciuto a livello internazionale ed utilizzato in questa tesi è composto di Solfato di Bario. Per maggiori specifiche tecniche relative all'interfaccia si rimanda al paragrafo dedicato.

### 3.1 Applicazione della spettrofotometria in riflettanza ai pigmenti pittorici

L'apparato descritto nel paragrafo precedente è adatto per studiare strati di particelle che non siano molto spessi e soprattutto non sono necessarie grandi superfici. Quest'ultima indicazione è utile soprattutto nell'applicazione agli strati pittorici nell'ambito delle analisi per i beni culturali, dove gli strati di colore sono omogenei solo su piccola scala.

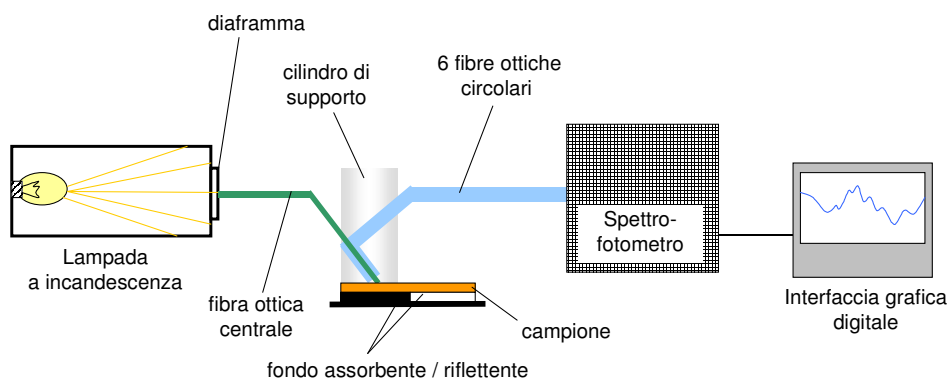


Fig. 3.3 - Schema del dispositivo per la spettrofotometria in riflettanza con geometria  $45^\circ x:45^\circ$

In particolare è sufficiente una superficie inferiore ai  $5 \text{ mm}^2$  per poter effettuare una analisi in riflettanza. Se lo strato campione è sottile la sua riflettanza risente anche del colore del fondo, nei casi limite bianco oppure nero.

Nello studio teorico di Kubelka-Munk (vedi cap. 5) è considerato che il fondo sia a diretto contatto con lo strato di colore (ossia non ci siano variazioni di indice di rifrazione intermedi).

È stato sperimentalmente osservato come l'utilizzo dell'olio di lino come medium in cui disperdere le particelle riduce molto la formazione di grinze superficiali che rendono difficile l'analisi spettrofotometrica. In alternativa è possibile cercare di ottenere campioni utilizzando altri media meno appariscenti: ad esempio l'utilizzo del cloroformio, ha dato luogo a numerosi raggrinzimenti. L'Acqua invece evapora completamente lasciando un residuo secco di solo pigmento. L'assenza del medium in questo caso permette di ottenere buoni campioni purché non si alterino chimicamente in ambiente acquoso. Poiché il residuo che si ottiene consiste ancora nella polvere di pigmento conviene in tal caso creare un campione direttamente a secco compattando le polveri di pigmento in appositi porta campioni, così da ottenere superfici di interfaccia regolari e non rischiare alterazioni dovute all'immersione in acqua. [19]

Una volta asciugato il campione può essere sottoposto alle analisi spettrali secondo il procedimento descritto nel paragrafo precedente. Una ulteriore considerazione sperimentale necessaria riguarda la calibrazioni e dell'apparato di misura: quando vengono rilevato i valori di riferimento di 0% (assenza di radiazione) e soprattutto 100% (spettro della lampada in trasmissione oppure in riflettanza su fondo bianco) è opportuno utilizzare nell'apparato di misura un supporto uguale a quelli che portano le particelle, senza particolato e con una



goccia d'olio di lino. In questo modo nella calibrazione viene considerata anche l'interazione del medium e del supporto con la radiazione e quindi si può escludere anche l'influenza di questi elementi sull'errore della misura sperimentale.

### 3.2 Specifiche della strumentazione utilizzata

Le misure spettrali effettuate sono state ottenute con la medesima sorgente, stesso spettrofotometro ma con due sistemi di fibre ottiche, come mostrato nei paragrafi precedenti, basati secondo il principio di inclusione o di esclusione della componente speculare. Il primo è dunque realizzato con sfera integratrice, mentre il secondo con la geometria  $45^\circ \times 45^\circ$ , che appunto, rilevando la radiazione diffusa nella stessa direzione di incidenza, non include quella riflessa dal lato opposto.

La *sorgente* di luce usata è una lampada alogena (HL2000, Ocean Optics) caratterizzata da uno spettro di emissione che associata alla sensibilità dello spettrofotometro di cui disponiamo (vedi oltre) emette un segnale nello nella banda VIS-NIR. L'intensità di emissione come osservata attraverso lo spettrofotometro in uso è piccata nella banda centrale del visibile, in particolare per le lunghezze d'onda di circa 600 nm. Per bilanciare l'intensità dello spettro molto piccata a queste lunghezze d'onda si interpone tra la sorgente e la fibra ottica che porta il segnale al campione un filtro blu che assorbe in parte l'intensità del picco centrale.

È importante questa riduzione di altezza del picco principale in quanto consente di aumentare l'intensità della sorgente (aprendo un opportuno diaframma che lascia così che una maggior quantità di luce entri nella fibra) in così da avere maggior intensità di segnale anche nelle bande più laterali dello spettro che sono caratterizzate solitamente da un basso rapporto segnale-rumore.

*Fibre ottiche.* La trasmissione della radiazione avviene tramite fibre ottiche in quarzo di lunghezza 2 metri e di diametro 400 micron (OceanOptics) con connessione a vite alla lampada ed alla sonda a sfera integratrice. Lo spot di luce incidente sul campione ha nel caso della geometria SPEC la forma ellittica (in quanto il fascio incide con un angolo di  $45^\circ$ ) e nel caso di sfera integratrice una forma quasi circolare, in entrambi i casi di superficie inferiore ai  $2 \text{ mm}^2$ .

Possiamo quindi considerare approssimativamente puntiforme il fascio incidente, cercando però di creare campioni omogenei sulla scala di questo ordine di grandezza.

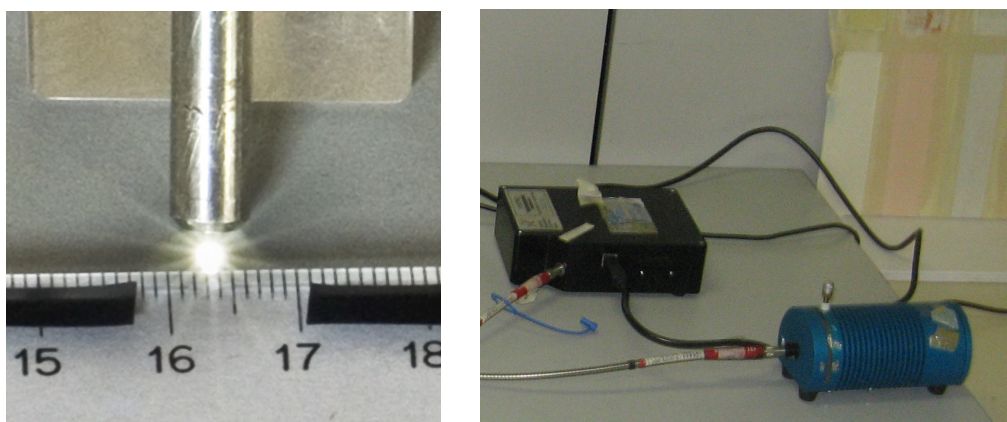


Fig. 3.4 – Spot di uscita del fascio incidente dalla fibra ottica (sinistra); lampada alogena e spettrofotometro (destra)

Lo spettrofotometro utilizzato è l'HR4000, Ocean Optics, calibrato sullo standard bianco di solfato di bario al 99% fornito da Spectralon e connesso ad un computer per l'elaborazione del segnale in modo grafico con una interfaccia OOIIBase associata allo spettrofotometro in uso. La risoluzione effettiva dello spettrofotometro è di 2.7 nm (ma è un poco variabile a seconda della banda spettrale, ed ha un range da circa 200 a 1200 nm). E' composto di un reticolo di diffrazione, da sensori a matrice lineare CCD a 3648 elementi al silicio.

L'interfaccia particolare permette di selezionare il tempo di integrazione della radiazione e una media mobile sulle lunghezze d'onda. Attraverso una opportuna funzione si calibra lo strumento sull'intensità ottenuta dal campione standard bianco e, come rumore di fondo, nel caso in cui il fascio incidente sia puntato nel vuoto in una stanza buia. In particolare la determinazione del rumore di fondo è essenziale per la precisione delle misure e la riduzione del rumore del segnale, per quanto possibile, nelle bande spettrali dove l'intensità della sorgente è molto debole (tipicamente nelle nostre misure oltre 900nm o per lunghezze d'onda inferiori ai 400nm). L'archivio dei dati spettrali è stata poi ripreso e rielaborata tramite il programma Microsoft Excel o Labview. L'interfaccia dell'Oceanoptics permette inoltre di effettuare confronti tra spettri in memorie precedentemente realizzati e quelli del campione che si sta misurando, consentendo dunque di avere in tempo reale una idea di paragone tra i vari spettri.

### 3.3 Osservazione della sensibilità spettrale di spettrofotometri e fibre

La determinazione dello spettro di riflettanza è in realtà subordinata all'efficienza di rilevazione dello spettrofotometro e delle fibre ottiche in funzione della lunghezza d'onda. Il modo migliore per evitare questo problema è in realtà usare una calibrazione sul bianco e sul fondo che includa anche gli effetti della strumentazione utilizzata. Talvolta può essere necessario tenere conto di questi effetti, ma non è possibile stabilire quale sia il contributo di spettrometro e fibre alla deformazione dello spettro della sorgente in quanto proprio attraverso lo spettrometro si osserva la forma dello spettro della sorgente. È possibile invece con semplici artifici matematici ricostruire un confronto tra le efficienze di trasmissione delle fibre e degli spettrometri come presentato in questo paragrafo. Innanzitutto mostriamo come due spettrofotometri che rilevano la stessa sorgente (una semplice lampada ad incandescenza è ad uopo in questo caso visto lo spettro molto vicino a quello di corpo nero, quindi dalla forma semplice e di buona intensità nella banda del visibile) ottengano spettri di emissione della sorgente differenti (fig. 3.5). In questa figura è già stato inoltre corretto lo shift di spettro che si ottiene con lo spettrofotometro rappresentato dalla linea blu come conseguenza di una perdita di taratura dello strumento. Si tratta di uno shift rigido dello spettro che sottostima le lunghezze d'onda. Il modo migliore per verificare le perdite di taratura dello strumento è utilizzare un laser monocromatico di lunghezza d'onda nota e verificare la lettura di tale lunghezza d'onda attraverso lo spettrofotometro da calibrare. Nel nostro caso abbiamo avuto a disposizione un laser ad elio-neon JDSU, 112SP-1682 (dicembre 2007) con lunghezza d'onda di emissione di 632.8nm. mentre lo spettrofotometro indicato con A era calibrato perfettamente, per lo spettrofotometro B di fig. 3.5 è servito di uno shift di 12,4 nm. [20]

Per controllare che lo shift sia lo stesso si possono usare sorgenti a linee di emissioni in altre zone, quali ad esempio le comuni lampade al neon usate per l'illuminazione di interni. Per ricostruire i rapporti di efficienza di due diversi spettrofotometri o due diverse fibre ottiche abbiamo proceduto come segue.

L'intensità rilevata è quella emessa dalla sorgente (in funzione della lunghezza d'onda) attenuata dall'efficienza della fibra e dall'efficienza dello spettrofotometro. Avendo a disposizione due spettrometri diversi e due fibre ottiche diverse che inviino la luce raccolta dalla sorgente allo spettrometro si hanno quattro possibili combinazioni.

Segnaliamo l'accorgimento che nel caso gli spettrometri abbiano range e passo diversi, il confronto è possibile solo nella parte di range comune e attraverso una interpolazione dei valori di intensità per le stesse lunghezze d'onda. Nel nostro caso abbiamo interpolato con lo stesso passo, pari a 1 nm. In generale vale dunque la relazione:

$$(3.1) \quad I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \varepsilon_{fib}(\lambda) \cdot \varepsilon_{spettr}(\lambda)$$

Dove  $I_0$  indica l'intensità emessa dalla sorgente e  $I$  quella osservata all'interfaccia.

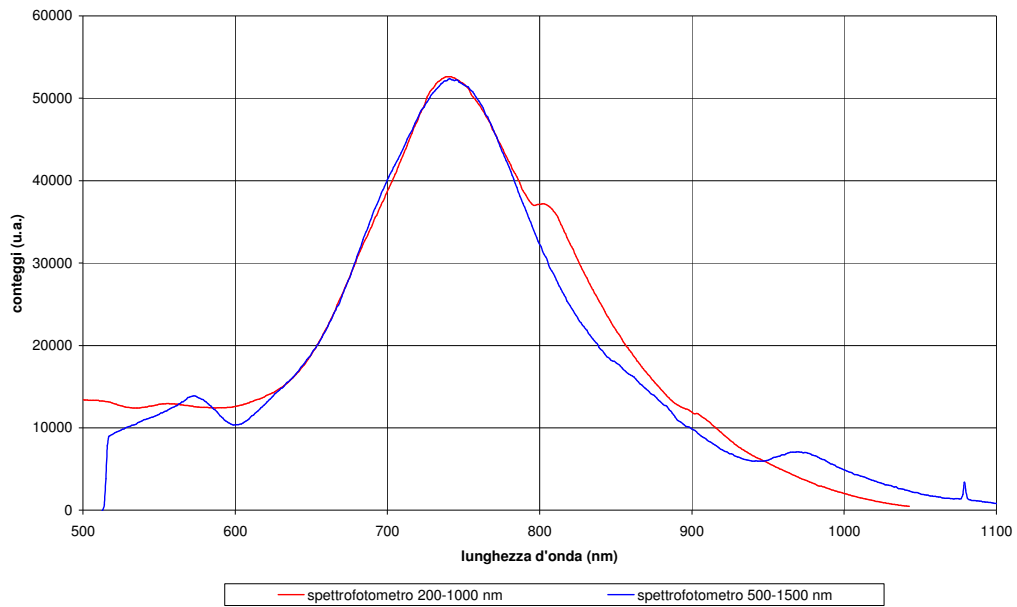


Fig. 3.5 – confronto tra gli spettri relativi alla stessa sorgente ma osservati con due spettrofotometri differenti (indicati con A e B)

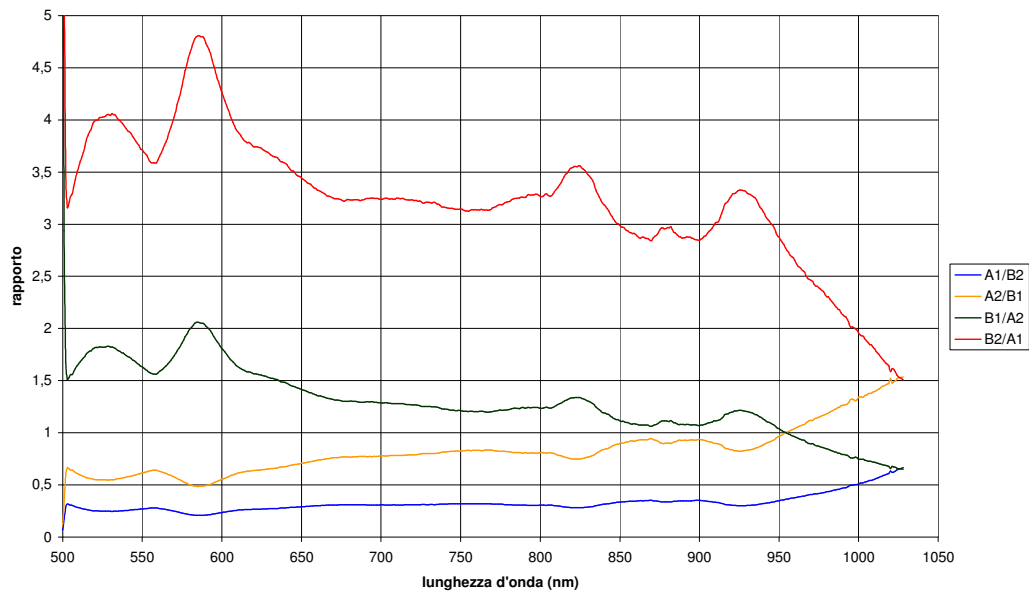


Fig. 3.6 – Confronto tra gli spettri relativi alla stessa sorgente ma osservati con due spettrofotometri (A e B) e due fibre ottiche (1 e 2) differenti combinati in diversi modi. In figura sono riportati i rapporti tra gli spettri della sorgente osservati.

Indicando con A e B i due spettrofotometri e con 1 e 2 le due fibre ottiche si possono quindi scrivere quattro relazioni sulla falsariga della precedente:

$$(3.2) \quad I_x(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \varepsilon_1(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda)$$

$$(3.3) \quad I_y(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \varepsilon_2(\lambda) \cdot \varepsilon_B(\lambda)$$

$$(3.4) \quad I_w(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \varepsilon_1(\lambda) \cdot \varepsilon_B(\lambda)$$

$$(3.5) \quad I_z(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \varepsilon_2(\lambda) \cdot \varepsilon_A(\lambda)$$

Queste costituiscono un sistema a 5 incognite (tutte quelle dei membri di destra) che possono essere risolte linearmente non a trovare i valori effettivi ma almeno dei rapporti di nostro interesse: in particolare i rapporti tra le efficienze dei due spettrometri:

$$(3.6) \quad \frac{\varepsilon_A(\lambda)}{\varepsilon_B(\lambda)} = \frac{I_x}{I_w} = \frac{I_z}{I_y}$$

E in modo analogo i rapporti di efficienza delle due fibre:

$$(3.7) \quad \frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_2(\lambda)} = \frac{I_x}{I_z} = \frac{I_w}{I_y}$$

I risultati sono mostrati nelle fig. 3.7 e 3.8. Sono evidenti delle sensibilità molto diverse dei due spettrofotometri (altrimenti si avrebbe avuto un grafico con retta orizzontale al valore unitario).

Nel caso delle fibre la relazione è più lineare e la differenza è semplicemente una differenza di assorbimento piuttosto indipendente dalla lunghezza d'onda.

A partire da questi dati concludiamo che qualsiasi misura di riflettanza deve essere svolta con una preliminare calibrazione con lo stesso setup della misura effettiva in modo da annullare attraverso la calibrazione l'alterazione spettrale dovuta alle componenti del setup. Nel caso si volessero utilizzare degli spettri di intensità relativi ai pigmenti analizzati è allora necessario conoscere con precisione lo specifico strumento utilizzato e la sua efficienza relativa a quelli con cui sono stati osservati gli spettri di intensità riflessa dello standard. Solamente con queste informazioni è possibile poter ottenere un grafico di riflettanza affidabile che escluda ogni influenza dell'apparato sperimentale.

Concludiamo con una osservazione molto rilevante: gli spettri di riflettanza misurati hanno un errore sperimentale che dipende dal rapporto segnale rumore: in tal caso anche l'efficienza delle fibre, e soprattutto dello spettrofotometro comporta un errore sperimentale diverso a seconda delle lunghezze d'onda dove si hanno le massime differenze di sensibilità.

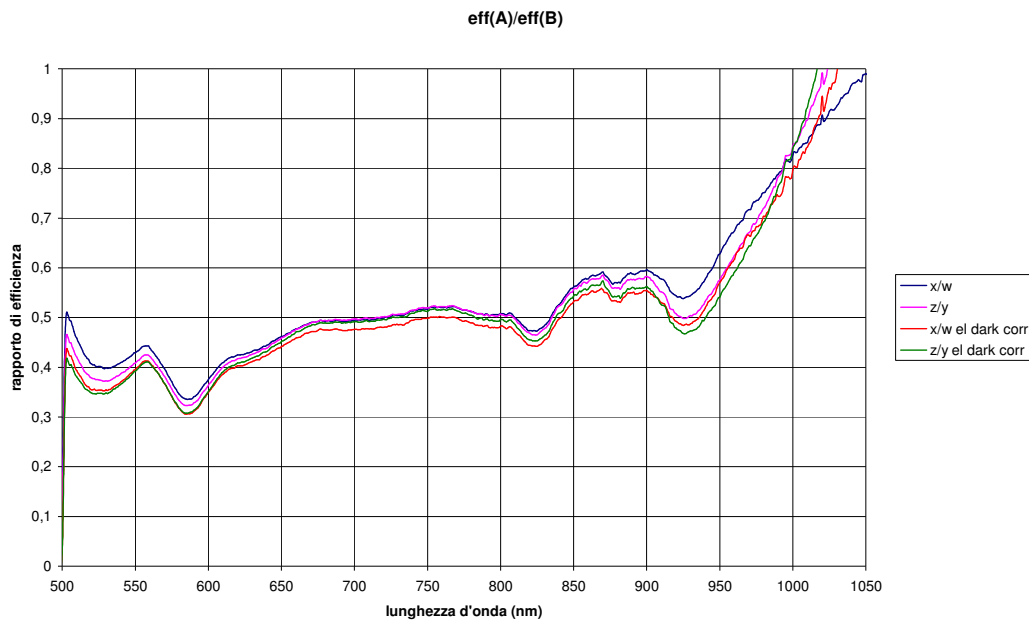


Fig. 3.7 – Rapporti tra le efficienze dei due diversi spettrometri ottenuti con quattro diverse combinazioni di spettri osservati.

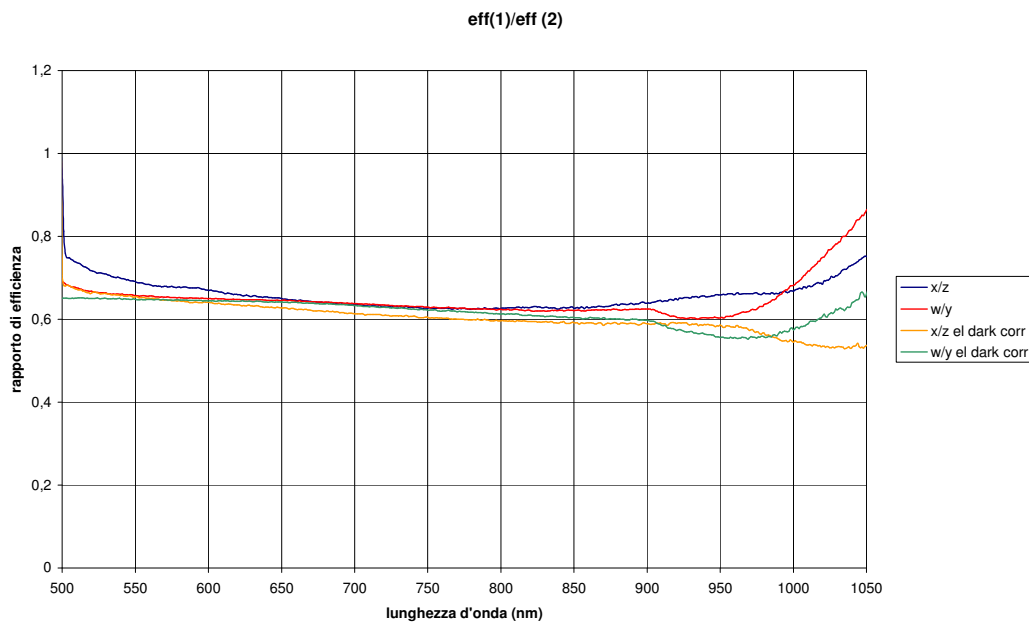


Fig. 3.8 – Rapporti tra le efficienze delle due diverse fibre ottenute con quattro diverse combinazioni di spettri osservati.

Infatti l'efficienza dello spettrofotometro contribuisce in modo significativo a diminuire intensità osservata rispetto a quella effettivamente diffusa dal campione o ancora prima emessa dalla sorgente, e dove questa intensità, per effetto della bassa efficienza dello spettrometro, diventa troppo bassa si ha un rapporto segnale-rumore che non consente una misura leggibile dello spettro di riflettanza. L'intensità del segnale dipende dunque a tutti gli effetti sia dalla effettiva remissività della sorgente ma anche dall'efficienza dello spettrofotometro: ragione per cui anche se in alcune misure effettuate con alcuni spettrofotometri sembra che la sorgente non abbia una emissione sufficiente, invece utilizzando spettrometri differenti (solitamente uno spettrofotometro che abbia un range più esteso di quello che fornisce uno scarso segnale è nella banda a basso rapporto segnale-rumore più efficace) si possono avere risultati di qualità completamente differente con la stessa sorgente.





## CAPITOLO 4

# IL COLORE E LA DESCRIZIONE COLORIMETRICA

Il problema della misura del colore non è semplice e anzi è davvero difficile trovare una definizione assoluta di un particolare colore. Oltre che dalle caratteristiche proprie dell'oggetto, la sensazione di colore dipende inoltre dal contorno dell'oggetto, dalla forma, dall'illuminazione ed anche dall'occhio che lo osserva. E' possibile dare una definizione relativa di due colori per loro comparazione e definendo un modo per dire quanto sono simili tra loro.

Per quanto riguarda il problema del colore reale dell'oggetto, nostro caso uno strato di pittura, sono stati proposti nell'ultimo secolo diversi spazi colorimetrici tridimensionali nei quali ogni punto rappresenta un diverso colore. Per alcuni di questi ciascuna coordinata ha anche un significato di facile intuizione.

E' necessario un apparato in cui sia possibile misurare i diversi "contributi" che vanno a formare nell'individuo la percezione di colore. Questi sono in sintesi quattro:

- sorgente di luce
- mezzo ottico interposto tra sorgente ed oggetto e tra oggetto ed occhio
- caratteristiche spettrali dell'oggetto colorato
- sensibilità dell'occhio.

Ciascuno è descrivibile tramite uno spettro di radiazione, che, per la definizione del colore, deve essere noto nella banda della radiazione visibile, ossia quella a cui l'occhio è sensibile: da 380 nm (violetto) passando per tutti i colori spettrali del prisma di Newton fino a 780 nm (rosso).

#### 4.1 La sorgente

Si tratta del primo fattore che contribuisce alla formazione dell'impressione di colore nell'individuo. Essa rappresenta la luce che va ad incidere sull'oggetto. Questa, a seconda della sorgente, può avere diverse intensità a seconda delle diverse lunghezze d'onda d'emissione. Quindi a seconda della sorgente alcune lunghezze d'onda possono essere con intensità maggiore. E' la ragione per cui il colore degli oggetti appare in modo diverso a seconda dell'ambiente in cui si trovano. I casi più appariscenti sono quelli delle radiazioni monocromatiche (luci a led o laser), che, contenendo praticamente solo alcune lunghezze d'onda dello spettro, non vanno ad evidenziare nessuna tinta diversa da queste anche se l'oggetto le rifletterebbe verso l'occhio, ed in questi casi l'oggetto appare nero. Ad esempio illuminando con una luce rossa un oggetto blu, questo appare nero, mentre se lo si illumina con una luce blu lo stesso oggetto appare blu.

Tecnicamente è definita *sorgente* ogni radiazione fisicamente emessa, ed *illuminante* ogni radiazione con distribuzione spettrale di potenza numericamente definita e convenuta.

Sorgenti e gli illuminanti sono definite dalla loro distribuzione spettrale di potenza emessa, *assoluta*, in W/nm o *relativa* S, in funzione della lunghezza d'onda, riferita in percentuale rispetto ad una normalizzazione di 100% per l'emissione a 555 nm.

Gli oggetti che emettono radiazioni sono classificabili in due grandi classi: emissione dovuta alla temperatura ed emissione di eccitazione [21].

##### ***Emissione di corpo nero***

La radiazione emessa per incandescenza è dipendente dalla sola temperatura (ossia la radiazione termica o di corpo nero). E' il principale meccanismo di emissione della luce e si ha per effetto di corpo nero, ossia qualsiasi oggetto che si trova ad una determinata temperatura, emette radiazione secondo uno spettro detto Planckiana. La legge che mostra l'intensità relativa di ogni lunghezza d'onda emessa in funzione della determinata temperatura a cui si trova un emettitore ideale è la legge di Planck:

$$(4.1) \quad M = \frac{c_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{c_2/(\lambda T)} - 1}$$

La potenza totale irradiata U è data dalla legge di Stefan-Boltzmann (dove  $\sigma$  è la costante di Stefan-Boltzmann):

$$(4.2) \quad U = \sigma \cdot T^4$$

e descrive una forma approssimativamente a campana asimmetrica con una lunga coda sulle lunghezze d'onda più basse, e la posizione del massimo è dato dalla *legge di Wien*:

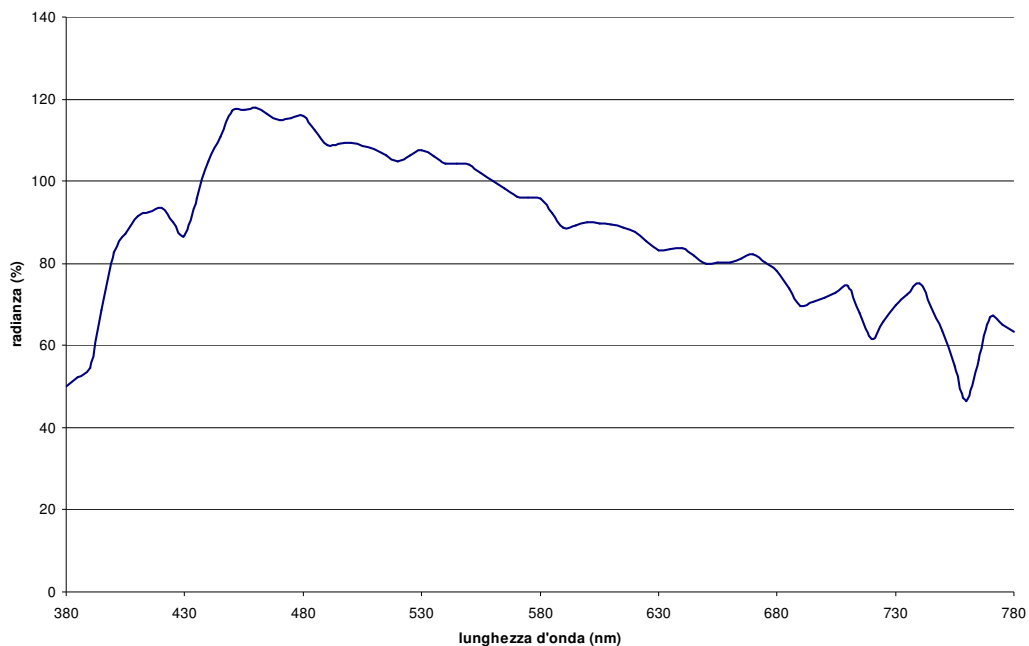


Fig. 4.1 – Spettro di emissione dell’illuminante D65 nella banda del visibile, con normalizzazione all’unità alla lunghezza d’onda di 555nm.

$$(4.3) \quad \lambda_{\max} (nm) = \frac{2,8977 \cdot 10^6}{T(K)}.$$

Lo spettro di corpo nero va ad interessare il range del visibile quando l’oggetto si trova ad una temperatura attorno ai 1000-6000K.

L’esempio più interessante riguarda la temperatura superficiale del Sole (5780K), per la quale il massimo della planckiana è situato a circa 500 nm con una emissione su tutte le lunghezze d’onda del visibile (anche se in realtà l’atmosfera assorbe selettivamente alcune lunghezze d’onda, anche in funzione dell’altezza del sole rispetto all’orizzonte, e quindi dell’orario). Il risultato è, esclusa la situazione di alba e tramonto, una luce in prima approssimazione bianca. Una lampadina a filamento invece ha una temperatura di circa 2700K, per cui la luce è risulta più gialla. Quando la temperatura è ancora più bassa (circa 1000K) la luce ha una prevalenza di lunghezze d’onda rosse ed arancioni. A partire da questo principio, si può diagnosticare la temperatura di un oggetto a partire dal colore risultante della radiazione che emette e nell’ipotesi che si comporti come un corpo nero. Tale temperatura è detta “temperatura di colore”.

### ***Emissione per eccitazione***

Radiazione emessa dal corpo per eccitazioni di vario tipo, detta luminescenza, e dipende dalla natura del corpo. Tipicamente lo spettro di emissione è caratterizzato da alcune bande principali. Molto schematicamente si suddivide in:

- *fotoluminescenza*, se l'eccitazione è dovuta all'assorbimento di radiazione elettromagnetica, e si distingue in *fluorescenza* se la luminescenza cessa col cessare dell'eccitazione e *fosforescenza* se invece persiste, con intensità decrescente, oltre la cessazione dell'eccitazione
- *elettroluminescenza*, se la luminescenza avviene per passaggio di corrente (ad es. i LED)
- *catodoluminescenza*, se dovuta al bombardamento da raggi catodici (i vecchi cinescopi televisivi a tubi catodici)
- *chemiluminescenza*, se la luminescenza avviene per trasformazione chimica
- *da scarica*, nei gas, al passaggio di corrente (lampade al neon).

Ovviamente anche il LASER è incluso in questa categoria, e può produrre o luce di una ben determinata lunghezza d'onda oppure uno spettro più ampio sempre di luce coerente.

Le diverse illuminanti sono individuate attraverso sigle che indicano gli spettri ad esse associate. Le più interessanti dal punto di vista ottico sono denominate Daylight e simulano lo spettro medio (normalizzato a 1 alla lunghezza d'onda di 555 nm) della luce diurna all'aria aperta sull'intera giornata. Quella a cui facciamo riferimento nelle nostre misure colorimetriche è indicata con D65, ossia Daylight da sorgente a 6500K – ed è la migliore simulazione della luce naturale in una giornata soleggiata: essa ha un profilo a grandi linee di spettro di corpo nero, ma in cui sono presenti le attenuazioni dovute all'assorbimento selettivo da parte dell'atmosfera. [10]

## **4.2 Il mezzo ottico**

Nel casi comuni è costituito essenzialmente dall'aria, ma invero c'è nel caso della pittura, un ulteriore contributo difficilmente apprezzabile: il medium legante (con un suo caratteristico indice di rifrazione che cambia non poco le proprietà ottiche del pigmento) e la vernice ad esso sovrastante. Questi causano, come ad esempio l'aria, un assorbimento selettivo – anche se a differenza dell'aria esso è difficilmente quantificabile e soprattutto più significativo, oltre a causare con il loro diverso indice di rifrazione, fenomeni di rifrazione e scattering a livello microscopico che spesso costituiscono una componente di pregio e qualità del dipinto in quanto gli conferiscono una originale luminosità. Ciò è particolarmente evidente nei dipinti dei maestri fiamminghi, dove le velature stese in abbondanza di olio danno un senso di profondità al dipinto mai eguagliato nella storia dell'arte.

Dal punto di vista strumentale l'apparato di spettrofotometria con cui si "riproduce" il sistema sorgente-oggetto-occhio comprende un altro elemento: le fibre ottiche che convogliano la luce sorgente verso il pigmento e che la raccolgono per portarla allo spettrofotometro. Queste hanno un assorbimento caratteristico nel visibile che riduce di circa il 20% l'intensità in entrata per ogni metro di lunghezza con piccole variazioni a seconda della lunghezza d'onda e del tipo di materiale e diametro delle fibre. Il metodo più semplice ed efficace per tenerne conto è quello di tarare l'apparato strumentale includendo l'effetto delle fibre, come già illustrato nel cap. 3.

### 4.3 La sensibilità dell'occhio

L'occhio umano non ha una sensibilità uniforme in tutta la banda del visibile. La retina contiene due tipi di cellule: i bastoncelli (ad alta sensibilità per la visione scotopica, ossia in bianco e nero) e tre differenti tipi di coni, ciascuno con uno spettro di sensibilità differente per le diverse lunghezze d'onda del visibile. Per ricostruire delle curve di sensibilità rappresentati lo spazio tridimensionale dei coni sono stati rielaborati i dati di sensibilità ottenuti dallo studio di persone affette da daltonismo per mancato funzionamento di uno dei tre coni, così da ottenere infine tra funzioni spettrali, dette di tristimolo, associabili ai tre tipi di coni. Queste dipendono a loro volta anche dall'angolo di visuale, essendo le cellule poste in diverse concentrazioni sulla retina. Per la visione frontale, definita per luce incidente con angoli inferiori ai  $10^\circ$  rispetto alla normale all'occhio, le funzioni di tristimolo sono denominate  $x_{10}$ ,  $y_{10}$  e  $z_{10}$  e sono riportate nelle fig. 4.2. La funzione  $z_{10}$  ha un importante picco di sensibilità per il colore blu; la funzione  $y_{10}$  per il verde, mentre la  $x_{10}$ , ha un picco sovrapposto alla funzione  $z_{10}$  ma il più importante picco di sensibilità nel range del rosso. [21]

### 4.4 Gli spazi colorimetrici CIE

Una volta che sono numericamente noti gli spettri dei tre fattori principali, sorgente, riflettanza dell'oggetto e funzione di tristimolo, si può ricostruire la quantità relative di intensità che effettivamente arriva al centro nervoso del cervello che rielabora il segnale visivo, e questo in modo differente per ciascuna funzione di tristimolo. Quindi integrando su tutte le lunghezze d'onda del visibile si è in grado tramite il prodotto di convoluzione dei tre spettri, di ottenere lo stimolo totale  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  relativo a ciascuna funzione di tristimolo:

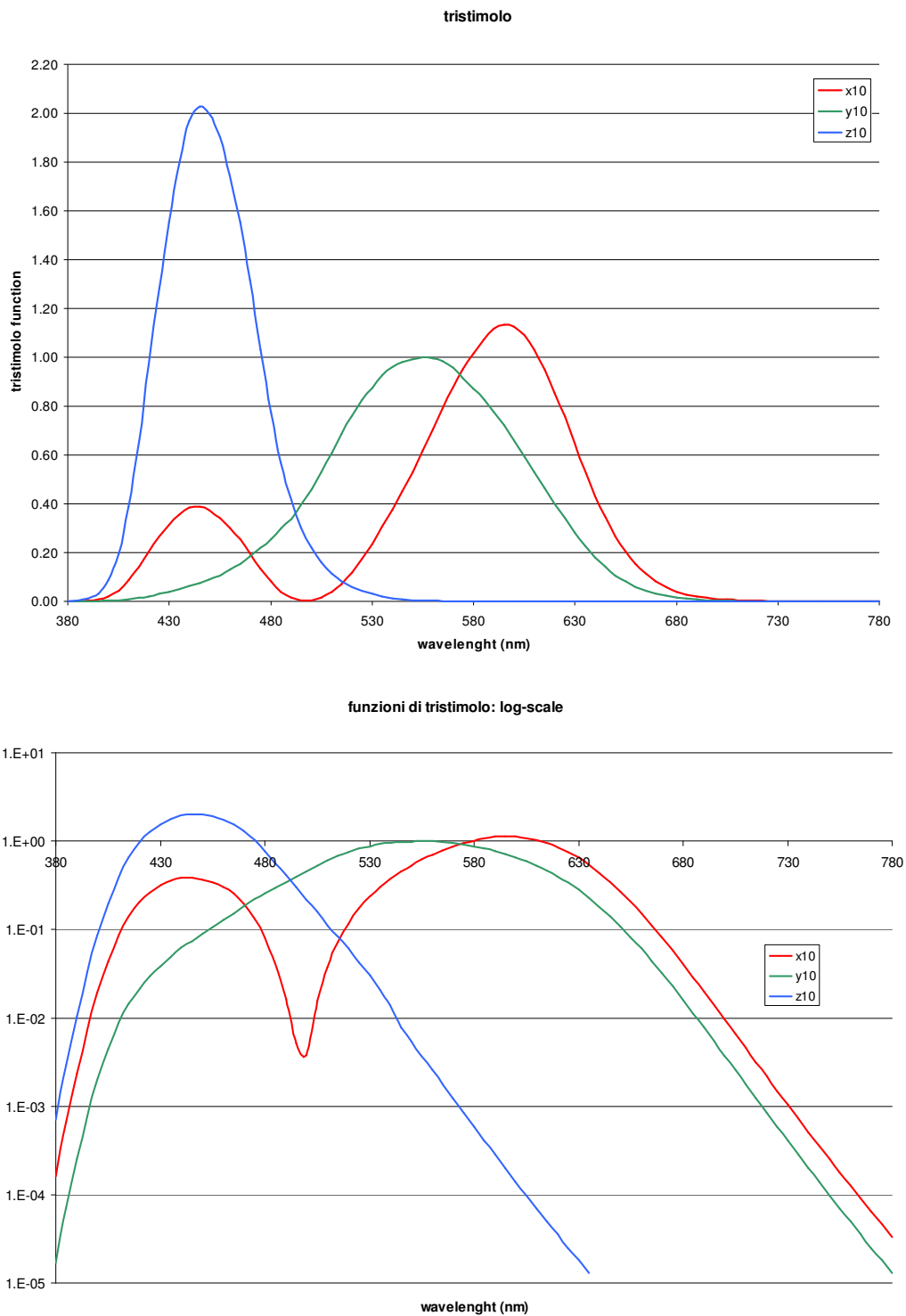


Fig. 4.2 – Funzioni di tristimolo (sopra)  $x_{10}$ ,  $y_{10}$  e  $z_{10}$ , con i massimi caratteristici nel rosso, verde e blu rispettivamente. (sotto) Le stesse in scala logaritmica evidenziano la rapida decrescita della sensibilità oltre i 780 nm. La sensibilità dipende dall'individuo e si riduce con l'età.

$$(4.4) \quad \begin{aligned} X &= K \int_{380}^{780} S(\lambda) R(\lambda) x_{10}(\lambda) d\lambda \\ Y &= K \int_{380}^{780} S(\lambda) R(\lambda) y_{10}(\lambda) d\lambda \\ Z &= K \int_{380}^{780} S(\lambda) R(\lambda) z_{10}(\lambda) d\lambda \end{aligned}$$

dove si è indicato con S lo spettro della sorgente, R il fattore di riflettanza del campione e le funzioni coi pedici 10 sono quelle di tristimolo. Il fattore di normalizzazione K è stato definito dalla CIE (Commission internationale de l'Eclairage).

$$(4.5) \quad \frac{1}{K} = \int_{380}^{780} S(\lambda) y_{10}(\lambda) d\lambda$$

e K rappresenta il contributo complessivo di illuminante e funzione di tristimolo  $y_{10}$ . Questa in effetti è la privilegiata in quanto è quella cui si è arbitrariamente preso riferimento per la normalizzazione delle funzioni di tristimolo all'unità per la lunghezza d'onda di 550 nm.

Ora, le funzioni di tristimolo sono campionate con passo di 5 nm, quindi anche i dati spettrali relativi ad illuminante ed a riflettanza del pigmento sono da interpolare agli stessi valori di lunghezza d'onda. Dunque anziché la forma integrale precedente si ricorre al calcolo nella forma discretizzata con passo  $\Delta\lambda$  di 5 nm. Invero il passo non risulta importante in quanto normalizzato poi attraverso la funzione K. Nel calcolo degli spettri di riflettanza tutte le funzioni coinvolte sono espresse in unità e non in percentuale.

$$(4.6) \quad \begin{aligned} X &= K \cdot \sum_{380}^{780} S(\lambda_i) R(\lambda_i) x_{10}(\lambda_i) \Delta\lambda \\ Y &= K \cdot \sum_{380}^{780} S(\lambda_i) R(\lambda_i) y_{10}(\lambda_i) \Delta\lambda \\ Z &= K \cdot \sum_{380}^{780} S(\lambda_i) R(\lambda_i) z_{10}(\lambda_i) \Delta\lambda \\ \frac{1}{K} &= \sum_{380}^{780} S(\lambda_i) y_{10}(\lambda_i) \Delta\lambda \end{aligned}$$

Lo spazio XYZ, proposto nella conferenza CIE 1931 è dunque tridimensionale. Una comoda rappresentazione bidimensionale è possibile attraverso una nuova normalizzazione sul totale delle tre funzioni:

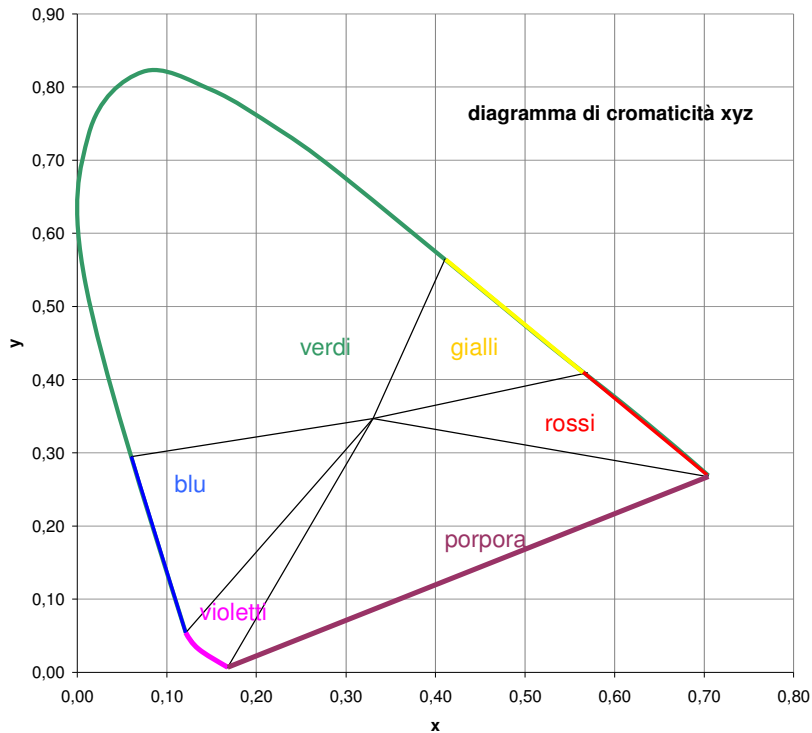


Fig. 4.3 – Spazio colorimetrico  $x,y$  CIE 1931. I colori spettrali sono sul bordo curvo e le loro saturazioni diminuiscono verso il centro acromo.

$$(4.7) \quad \begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z} \end{aligned}$$

Dove evidentemente vale la relazione di chiusura:

$$(4.8) \quad x + y + z = 1$$

In altre parole si esegue la proiezione dello spazio XYZ, che ha senso solamente per valori positivi delle tre grandezze, sul piano  $z = 1 - x - y$ . La forma dello spazio ottenuto è rappresentata nella figura 4.3. Sul profilo curvilineo sono presenti i colori spettrali saturi, mentre avvicinandosi al centro diminuisce la saturazione del colore, ossia è meno intenso a scapito della presenza di una tinta acroma quale bianco, nero o grigio. Quindi nel centro della figura, con coordinate (0,33 ; 0,35)



si ha il colore bianco e tutta la scala di grigi fino al nero. Infatti la proiezione delle tre dimensioni a solo due dimensioni porta a fare coincidere punti differenti dello spazio cromatico, in cambio di una maggior comodità di rappresentazione. Per cui all'interno della figura chiusa sono presenti tutte le varianti di tinte pure dominanti, a partire da quella a 780 nm a coordinate (0.7 , 0.26) lungo tutto il profilo curvilineo fino al violetto di 380 nm con coordinate (0.18 , 0.08). Tutti i punti dello spazio che collegano un punto di questo bordo con il centro acromo sono caratterizzati dalla stessa lunghezza d'onda dominante. Gli unici colori non spettrali presenti nel grafico  $xy$  sono i porpora, nella parte inferiore. Inoltre esiste una grande gamma di colori reali non rappresentati in questo spazio, che invece è molto funzionale per i colori spettrali. Questi sono ad esempio i marroni e molti colori "sporchi" secondari.

Per poter valutare le analogie tra diversi colori è opportuno definire una norma dello spazio  $xyz$ . Quella definita in modo euclideo è indicata con  $E$ :

$$(4.9) \quad E' = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} ,$$

Per cui la distanza tra due punti dello spazio  $xyz$  è

$$(4.10) \quad \Delta E' = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2} .$$

Questa in realtà non fa coincidere pari distanze tra punti dello spazio colorimetrico a pari differenze di sensazione di colore. Quindi questa metrica non è utile a scopi comparativi di colore. Questo fatto, unitamente all'artificialità della presenza dei colori su un profilo curvilineo all'interno dello spazio, ha portato alla definizione di un nuovo spazio colorimetrico alla conferenza CIE1964 e riveduto poi nel 1978. Questo nuovo spazio, indicato con  $CIEL^*a^*b^*$  è ottenuto dal precedente attraverso una trasformazione non lineare:

$$(4.11) \quad \begin{aligned} L^* &= 116 \cdot \left( \frac{Y}{100} \right)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500 \cdot \left[ \left( \frac{X}{94.81} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{100} \right)^{1/3} \right] \\ b^* &= 200 \cdot \left[ \left( \frac{Y}{100} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{107.3} \right)^{1/3} \right] \end{aligned}$$

In questo spazio le coordinate  $a$  e  $b$  non sono limitate e  $L$  assume valori non negativi; inoltre la metrica euclidea associa a pari distanze una stessa sensazione di differenza di colore:

$$(4.12) \quad \Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

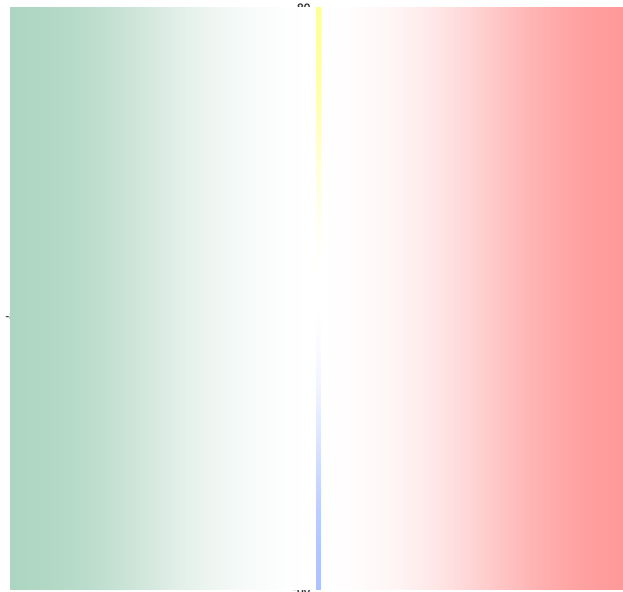


Fig. 4.4 – Spazio colorimetrico CIE  $a^*b^*$ , 1978. Sulle ascisse la dicotomia verde-rosso, e su quella delle ordinate la contrapposizione blu-giallo. Le tinte acrome (grigi) sono sovrapposte nell'origine.

Ciò è verificato almeno nella zona più vicina al centro acromo. Questo si trova nell'origine del piano cartesiano  $(a^*, b^*)$ . Per  $L=0$  si ha il nero, aumentando  $L^*$  fino a 100 si arriva al bianco. Quindi  $L$  rappresenta quanta intensità di radiazione raggiunge l'occhio fermo restando la stessa proporzione nelle lunghezze d'onda presenti, ed è chiamata in modo intuitivo Luminosità. Invece le coordinate  $a^*$  e  $b^*$  sono state ottenute in modo da rappresentare due coppie di colori opposti: per valori negativi di  $a^*$  si ha una tendenza al verde, mentre per quelli positivi si tende al rosso. Valori negativi di  $b^*$  hanno una tinta blu sempre crescente, mentre quelli positivi hanno sfumature sempre più gialle. La terza coppia di colori riconosciuti come opposti nelle teorie cromatiche ottocentesche è rappresentata proprio dalla Luminosità, che indica la contrapposizione tra bianco e nero.

A partire da questo spazio è possibile definire ragionevolmente un nuovo sistema di coordinate: poiché è evidente che la tinta cambia con l'angolo rispetto alle ascisse e la saturazione aumenta più ci si ravvicina all'origine del piano  $a^*b^*$ , è sensato e talvolta conveniente definire le nuove variabili croma  $h$  (hue) e saturazione  $s$  oltre alla già fisicamente identificabile Luminosità:

$$(4.13) \quad h = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) (+\pi),$$

$$(4.14) \quad t = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

Quindi  $h$  è misurata in gradi rispetto alle ascisse  $a^*$ : al rosso puro si attribuisce dunque il valore zero, mentre questa definizione di  $s$  implica che l'assenza di colore si abbia quando  $s$  è nullo. [22] [23]

#### 4.5. Test colorimetrici degli apparati per spettrofotometria

La più semplice analisi che può essere condotta su uno strato pittorico è quella che permette di determinare l'impressione di colore che esso suscita sull'osservatore. Le teorie colorimetriche finora presentate forniscono due validi spazi per indagare la sensibilità della strumentazione rifletto grafica e la sua precisione che si può ottenere utilizzando la strumentazione descritta nel capitolo 3. Esistono già delle strumentazioni portatili compatte chiamate colorimetri che automaticamente restituiscono i valori delle terne di variabili degli spazi colorimetrici, ma nonostante sia nota l'affidabilità dei colorimetri normati, questi sono applicabili solamente su superfici di buona regolarità, ossia piane, levigate, non tralucanti e di un'estensione omogenea di circa 1 cm<sup>2</sup>. L'utilizzo di colorimetri certificati di fabbricazione industriale per la misurazione del colore in campioni di geometria molto irregolare richiede ulteriori accorgimenti rivolti soprattutto allo studio di sonde che analizzino superfici ancora più ridotte e caratterizzate da una maggiore flessibilità. L'uso di fibre ottiche per convogliare il fascio incidente verso il campione e quello diffuso all'analizzatore risponde a queste necessità. Sono peraltro già stati realizzati colorimetri con sonde remote in grado di fornire i dati colorimetrici dello spazio CIEL\*a\*b\* (a partire quindi dallo spettro nella regione del visibile), tuttavia un ulteriore vantaggio può essere tratto dal confronto del risultato colorimetrico con lo spettro di Riflettanza non solo nel visibile, ma anche nel vicino infrarosso. A partire da questi studi di fattibilità, un possibile sviluppo in questa direzione è l'associazione delle descrizioni colorimetriche alla trasparenza dei pigmenti nel vicino infrarosso e quindi alla loro natura.

Questo breve studio preliminare sull'impiego di fibre ottiche associate ad una sorgente luminosa tradizionale (una lampada ad incandescenza) e ad uno spettrofotometro di che distingue lunghezze d'onda tra circa 200 e 1100 nm per l'analisi spettrale e colorimetrica su campioni di tinte e gradi di saturazione molto vari permette di valutare fino a che punto questa strumentazione fornisca dati validi per l'analisi colorimetrica.

Si tratta di una analisi mirata a verificare l'attendibilità e la ripetibilità di misure effettuate con questo apparato, invero non innovativo ma che viene studiato per l'impiego contestuale in due ambiti tra loro contigui.

#### 4.6. Strumentazione e metodologia

Ciascuno di questi apparati viene calibrato su una superficie standard bianca di Solfato di Bario, e con riferimento a questo si ottiene lo spettro di Riflettanza dei diversi campioni. Mediante il prodotto di convoluzione con illuminante e funzione del tristimolo si ottengono i valori delle coordinate colorimetriche nello spazio CIE $xyz$  [1].

Tra i possibili fattori non statistici che possono condizionare il risultato della misura compaiono dunque l'instabilità dell'illuminante (che viene però compensata da periodiche calibrazioni), la disomogeneità del campione (che si è cercato di ovviare utilizzando campioni a stampa omogenei, quali ad esempio cartoncini colorati di fabbricazione industriale e superfici da analizzare non più grandi di circa 1 cm<sup>2</sup>) e fenomeni di variazione dell'intensità fascio legati al percorso ed alle connessioni delle fibre ottiche. In particolare quest'ultimo fattore risulta critico in quanto sperimentalmente cerchiamo di ottenere la maggior flessibilità possibile dell'apparato di misura. Uno studio preliminare è stato dunque rivolto nello specifico alla stabilità della misura al variare della disposizione delle fibre ottiche. [24]

La sorgente utilizzata è una lampada alogena a cui è stato aggiunto filtro blu per attenuare le intensità del picco di sensibilità (a circa 600 nm) e migliorare il rapporto segnale-rumore nelle zone spettrali di minore intensità. Lo spettrofotometro a reticolo campiona lunghezze d'onda con una risoluzione effettiva di circa 2 nm tra i 200 e i 1100 nm. Per l'analisi dati, essendo le funzioni di tristimolo tabulate tra 380 nm e 780 nm ogni 5 nm sono stati filtrati i dati di campionatura della riflettanza con passo di 5 nm. L'acquisizione dei dati è stata realizzata con uno spettrofotometro HR4000, Ocean Optics (interfaccia associata).

#### 4.7 Influenza della disposizione delle fibre ottiche

Per affrontare in modo sistematico lo studio della dipendenza della misura colorimetrica dalla curvatura delle fibre ottiche è stato misurato lo stesso standard bianco in corrispondenza di diverse geometrie. Prima è stata curvata una sola fibra alla volta, e poi le fibre "in" ed "out" alla sonda sono state curvate entrambe contemporaneamente secondo circonferenze di diversi raggi (Fig.4.5). Dalla convoluzione del grafico di riflettanza con lo spettro di un'illuminante di riferimento scelta (D65) e con le funzioni del tristimolo sono state ottenute le coordinate  $xyz$  del sistema CIE-1931 e da queste quelle  $L^*a^*b^*$  dello spazio CIE-1976. I risultati sono stati sintetizzati in Tab.4.1.

Notiamo che al variare della geometria delle fibre il sistema restituisce valori di  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  tra loro compatibili entro l'unità.

L'errore statistico (calcolato su 5 misure) per la stessa disposizione geometrica porta una deviazione standard della media che è, per ciascun parametro, di circa 1.

curvatura di:	raggio	x	y	z	L*	a*	b*	E
<b>fibra in</b>	raggio 10	0.313	0.329	0.358	100.12	0.17	-0.89	100.12
	raggio 20	0.313	0.331	0.356	100.21	-0.08	-0.19	100.21
	raggio 30	0.313	0.330	0.357	101.08	-0.07	-0.54	101.08
	raggio 40	0.314	0.331	0.355	100.22	0.12	-0.12	100.22
<b>fibra out</b>	raggio 10	0.311	0.328	0.361	100.56	0.41	-1.77	100.57
	raggio 20	0.312	0.328	0.360	100.26	0.49	-1.64	100.27
	raggio 30	0.312	0.328	0.360	100.70	0.28	-1.36	100.71
	raggio 40	0.312	0.329	0.359	100.11	0.34	-1.26	100.12
<b>entrambe</b>	raggio 10	0.310	0.326	0.363	100.99	0.51	-2.42	101.02
	raggio 20	0.311	0.326	0.363	101.20	0.70	-2.51	101.23
	raggio 30	0.311	0.327	0.362	101.44	0.60	-2.27	101.47
	raggio 40	0.310	0.327	0.363	101.98	0.44	-2.38	102.01
	dritte	0.311	0.327	0.361	101.36	0.45	-1.88	101.38
<b>dev.std.</b>		0.001	0.002	0.003	0.60	0.24	0.81	0.61

Tab. 4.1 – Campionatura di uno standard di  $BaSO_4$  per diverse disposizioni delle fibre. Ciascun dato riportato è la media di 5 misure. Ciascun dato  $L^*$   $a^*$   $b^*$  ha deviazione standard della media delle misure di circa 1.

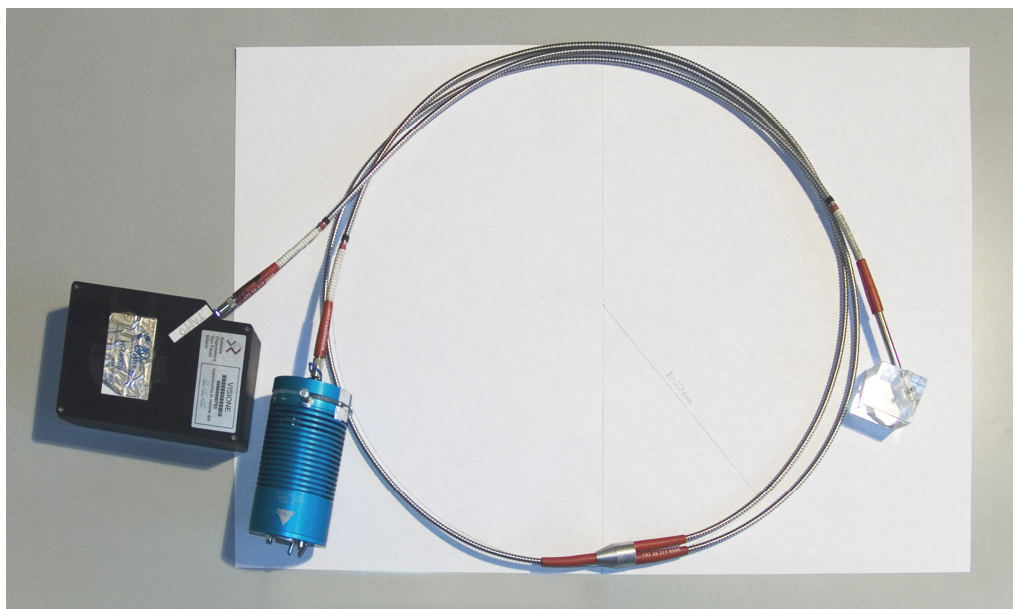


Fig. 4.5 – Disposizione delle fibre ottiche per lo studio di variazione dei dati colorimetrici con la curvatura.

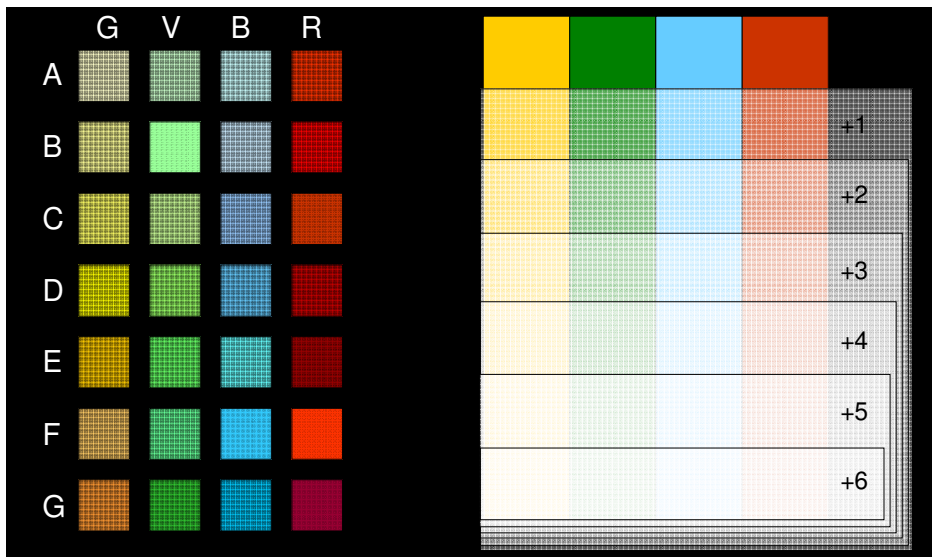


Fig. 4.6 – Schema dei 28 campioni a stampa (a sinistra) e dei campioni ottenuti sovrapponendo a tinte omogenee dei fogli traslucidi (a destra).

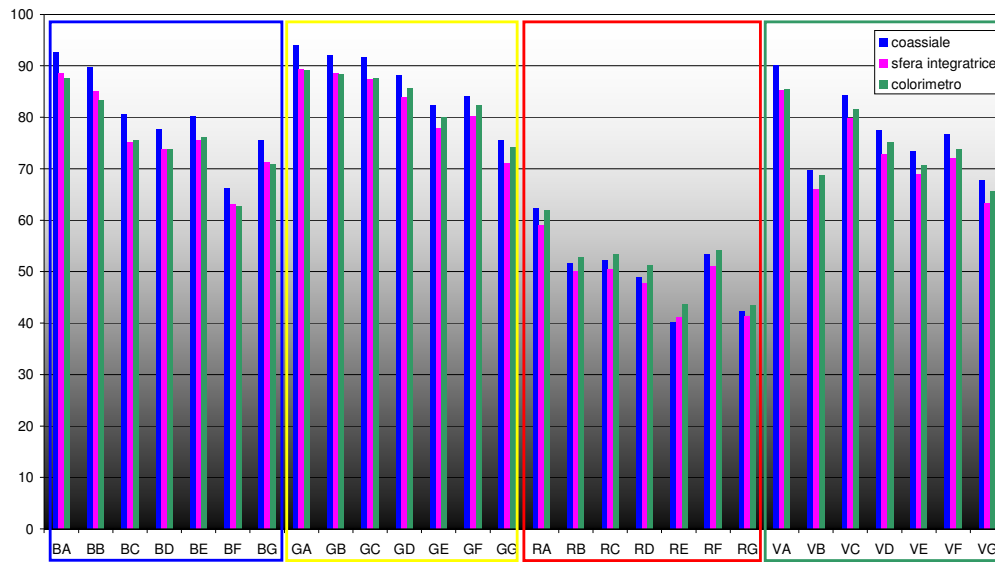


Fig. 4.7 – Valori di Luminosità  $L^*$  dei 28 campioni a stampa, ottenuti con colorimetro (colonne verdi), sfera integratrice (fuxia) e geometria coassiale (blu).

Possiamo così concludere che l'errore dovuto alla diversità della disposizione delle fibre non supera l'errore dovuto semplicemente alla statistica delle misure.

Applicando invece pressioni o torsioni alle giunzioni di collegamento tra le fibre e le altre componenti dell'apparato strumentale lo spettro acquisito subisce notevoli variazioni compromettendo l'affidabilità della rilevazione, e ciò segna il limite pratico di applicazione delle fibre. [25]

#### 4.8 Analisi di differenti tinte

Sono stati confrontati i valori colorimetrici ottenuti con la sonda periferica a sfera integratrice con quelli ottenuti con la sonda a geometria  $45^\circ \times 45^\circ$  su 28 colori a stampa su carta (mescolanze omogenee di inchiostri, Fig. 4.6 – sinistra). Per ciascuna rilevazione è stata fatta una statistica di 10 misure, delle quali nella Tab. 2 sono riportati i valori medi per ciascun campione. Nelle fig. 4 sono rappresentati i dati negli spazi colorimetrici CIE1931 e CIE1976. Nel grafico  $a^*b^*$  sono rappresentati anche punti con coordinate ottenute da campionamento con il colorimetro normato Chroma Meter CR-400/410, Konica Minolta. Si osserva solamente una discreta compatibilità dei dati ottenuti con le differenti sonde e limitatamente alla regione più prossima al centro acromo. In particolare per  $E > 80$  e per le tinte rosse non si ha una buona corrispondenza tra le diverse tecniche.

Confrontando i dati relativi alla variabile  $L^*$  si può concludere che la fibra coassiale restituisce valori superiori a quelli della sfera integratrice di circa 4 unità, e questo scostamento è l'unico rilevante tra le misure  $L^*a^*b^*$  per  $\sqrt{a^2 + b^2} < 40$ .

#### 4.9 Studio di variazioni di saturazione

Poiché la regione colorimetrica in cui sembra essere applicabile con i migliori risultati la sonda periferica a  $45^\circ \times 45^\circ$  è quella vicino al centro acromo, si è svolta una seconda analisi su campioni colorati a saturazioni sempre più basse. Per mantenere l'omogeneità del campione e verificare il comportamento della risposta della sonda nelle diverse zone dello spazio colorimetrico sono stati scelti 4 cartoncini colorati corrispondenti in prima approssimazione alle coppie di colori degli assi  $a^*$  e  $b^*$  dello spazio CIE1964. La saturazione del colore del cartoncino è stata diminuita sovrapponendo da 1 a 6 fogli traslucidi. In questo modo si è garantita la ripetibilità della misura e la minimizzazione di errori dovuti alla disomogeneità del campione. I valori ottenuti sono riportati in Tab.4.2. Dal grafico  $xy$  è evidente che per entrambi i sistemi di campionamento i punti di

uguale tinta e diversa saturazione si dispongono lungo la stessa congiungente tra centro acromo e lunghezza d'onda dominante.

I dati riferiti allo stesso campioni e ottenuti con le due diverse geometrie sono a ben corrispondenti nel piano  $xy$ , con eccezione del campione verde saturo. Questo grande scostamento è causato dal fatto che questo è l'unico campione a superficie lucida e quindi la geometria a  $45^\circ \times 45^\circ$  comporta una perdita consistente di fascio riflesso specularmente che invece viene raccolta con la sfera integratrice.

La trasformazione che porta allo spazio  $L^*a^*b^*$  mette in evidenza uno split "sistematico" tra i due metodi di misura non visibile in  $xy$ . Lo scostamento tra le coppie di dati sfera-coassiale è minore per i dati in prossimità del centro acromo. In particolare si osserva che le curve relative ai dati ottenuti con fibra coassiale sono più spostate verso il verde e verso il giallo (ossia valori di  $a^*$  più piccoli e di  $b^*$  più grandi) rispetto a quelli ottenuti con la sfera integratrice.

Evidentemente per tinte troppo sature la strumentazione utilizzata in spettrofotometria non garantisce la stessa precisione del colorimetro, e ciò può essere dovuto oltre che alla selezione della radiazione solo entro i  $10^\circ$  dalla normale effettuata dal colorimetro, ma soprattutto è da attribuire all'instabilità del sistema colorimetro sorgente. Tale lieve instabilità comporta piccole variazioni dello spettro, ma questa risultano meno rilevanti quando ci si avvicina ai valori di riferimento, ossia quelli del bianco. Questi sono caratterizzati da alta riflettanza, e i campioni con più alta riflettanza sono quelli più chiari, ossia quelli in cui sono presenti più fogli traslucidi o di tinte più vicine al bianco, ossia al centro acromo.

Per tale ragione possiamo dire che questa strumentazione è ben impiegabile in ambiti in cui si debbano confrontare tinte molto restaurate verso il chiaro (un esempio di applicazione già effettuata presso i nostri laboratori è quella in ambito dentistico per l'osservazione del colore dei denti). Negli altri casi, visto l'errore sistematico commesso con l'utilizzo delle sonde periferiche, questo apparato è comunque efficace per confrontare direttamente valori colorimetrici presi nelle stesse circostanze, ma questi non possono essere in genere comparati con valori di riferimento contenuti in database realizzati con misure prese usando il colorimetro.

E' interessante notare come avviene la convergenza delle variabili sia  $x,y,z$  che  $L^*,a^*,b^*$  verso il valore caratteristico dei fogli traslucidi, a partire da quello del fondo colorato, come mostrato in fig. 4.9 e fig. 4.10. L'andamento è di tipo esponenziale, e conferma che la radiazione attraversa lo strato traslucido fino in profondità per essere poi (la parte non assorbita o già diffusa) rimandata all'indietro. Questa osservazione è alla base del modello di Kubelka-Munk presentato nel capitolo successivo. [25]



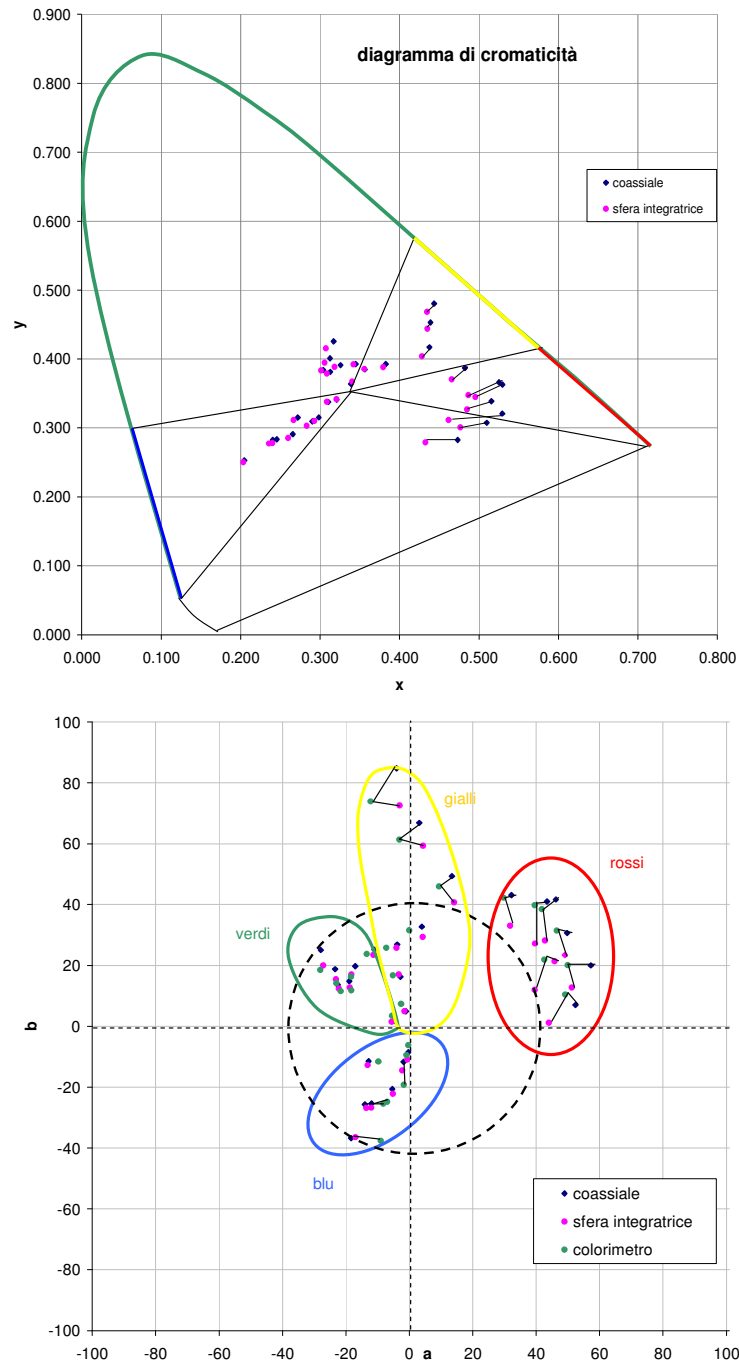


Fig. 4.8 – Grafico dello spazio CIE1931xy (sopra) e CIEL\*a\*b\*1976 (sotto) dei campioni a stampa. In fucsia i dati relativi alla sfera integratrice, in blu alla geometria 45°x:45° ed in verde al colorimetro. I punti connessi dal da trattino si riferiscono allo stesso campione.

nome campione			$\Delta E$
campioni stampati su carta	blu	BA	4,62
		BB	5,50
		BC	5,72
		BD	4,11
		BE	4,94
		BF	3,33
		BG	4,48
	gialli	GA	4,56
		GB	3,67
		GC	4,56
		GD	13,01
		GE	8,79
		GF	5,09
		GG	9,73
	rossi	RA	10,60
		RB	10,24
		RC	14,40
		RD	9,42
		RE	14,93
		RF	14,07
		RG	10,22
	verdi	VA	4,89
		VB	4,99
		VC	4,88
		VD	5,53
		VE	4,72
		VF	5,04
		VG	6,71

nome campione			$\Delta E$
sovrapposti a fondo colorato	blu	0 strati	4,82
		1 strato	7,87
		2 strati	8,23
		3 strati	8,35
		4 strati	7,21
		5 strati	8,06
		6 strati	6,74
	gialli	0 strati	3,13
		1 strato	6,01
		2 strati	7,50
		3 strati	8,09
		4 strati	8,51
		5 strati	10,49
		6 strati	9,97
	rossi	0 strati	3,88
		1 strato	9,34
		2 strati	11,05
		3 strati	11,86
		4 strati	11,65
		5 strati	11,52
		6 strati	11,13
	verdi	0 strati	19,97
		1 strato	2,14
		2 strati	2,03
3 strati		3,04	
4 strati		5,44	
5 strati		6,03	
6 strati		6,71	

Tab. 4.2 – Dati colorimetrici ottenuti per i 28 campioni a stampa (sinistra) e le quattro serie di campioni a diverse saturazioni (destra). Per chiarezza non riportiamo in tabella i singoli errori statistici dei diversi valori colorimetrici, osservando sinteticamente che è ottenuto  $\sigma_{x,y,z} < 0.003$  e  $\sigma_{L,a,b} < 0,3$  con la fibra coassiale e,  $\sigma_{x,y,z} < 0.001$  e  $\sigma_{L,a,b} < 0.07$  con la sfera integratrice.

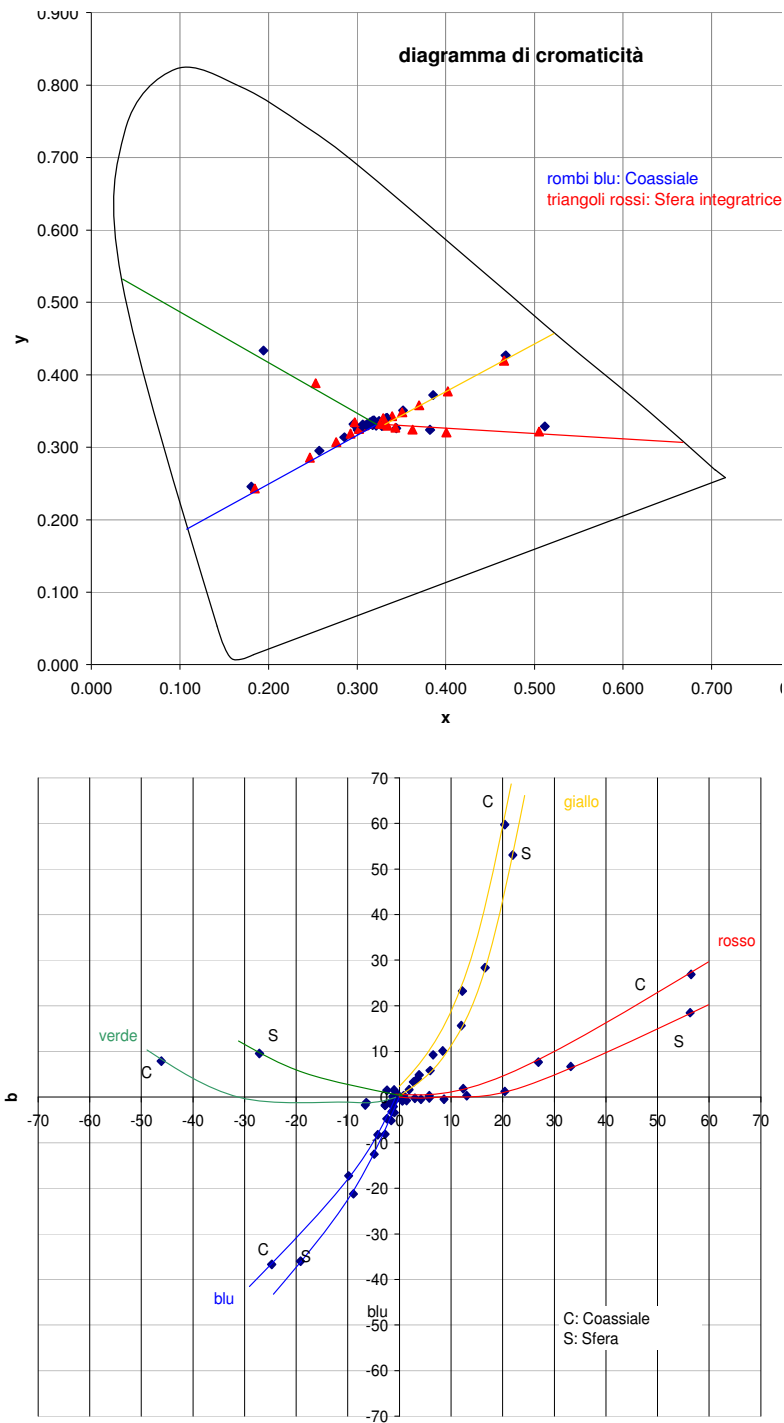


Fig. 4.11 – Grafico dello spazio CIE1931xy (sopra) e CIE L\*a\*b\*1976 (sotto) dei campioni in cartoncino con saturazioni diminuite progressivamente ottenute tramite fogli traslucidi. In rosso i dati relativi alla sfera integratrice, in blu alla geometria 45°x:45°.

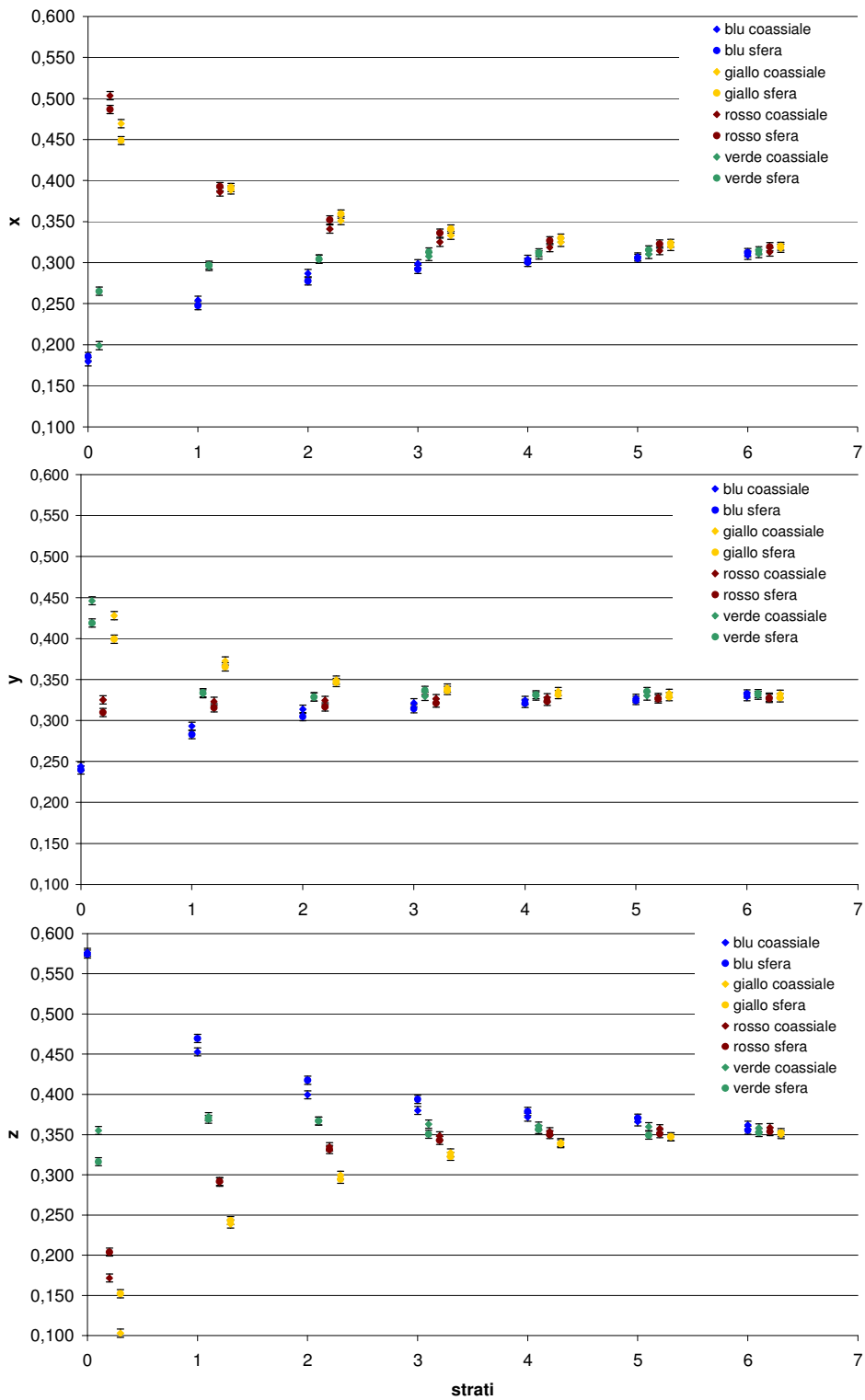


Fig.4.9 – Variazione sistematica delle variabili x, y, z con la sovrapposizione dei fogli traslucidi.

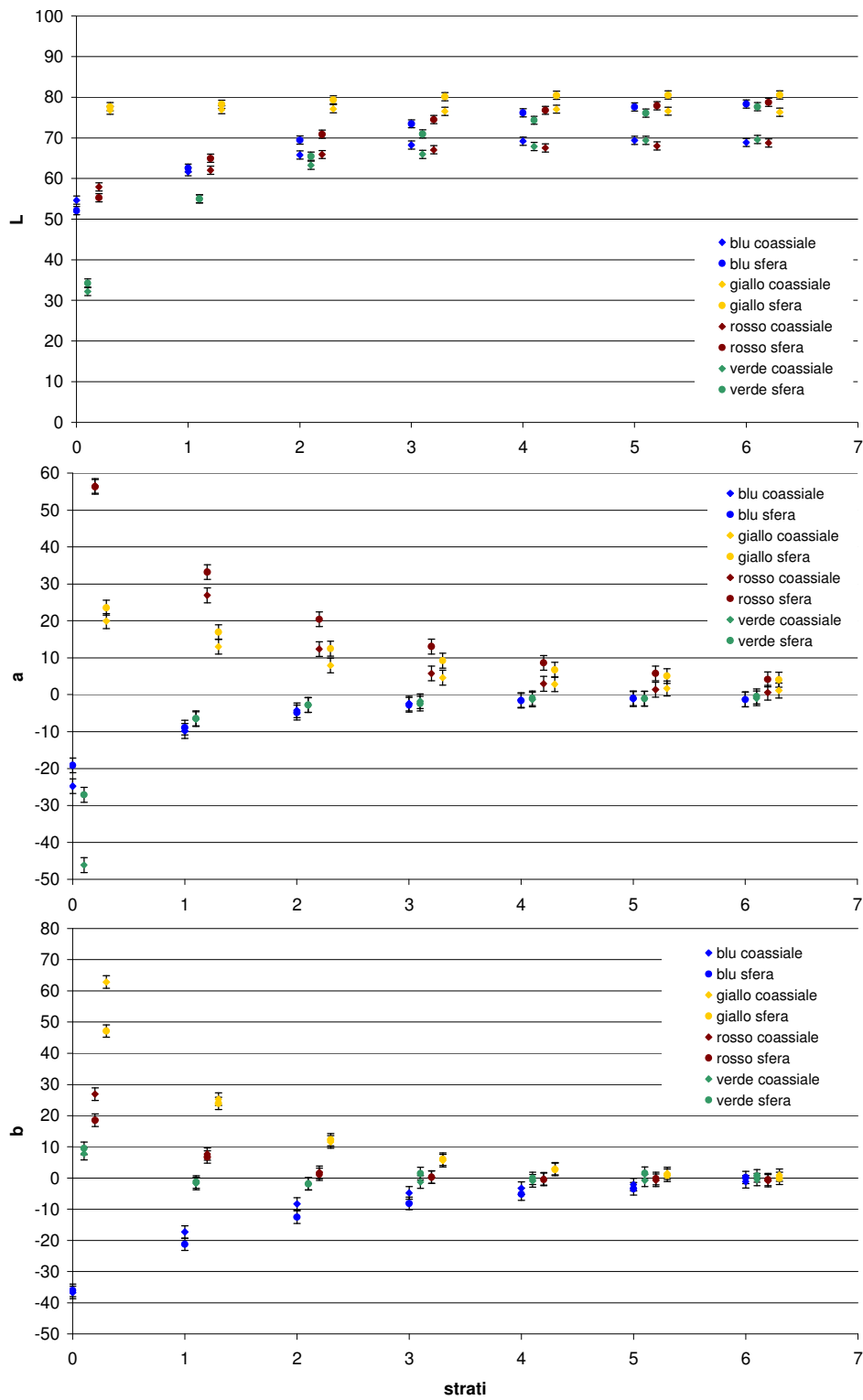


Fig. 4.10 – Variazione sistematica delle variabili  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  con la sovrapposizione dei fogli traslucidi.

#### 4.10. Confronto tra gli spettri di riflettanza

Lo scostamento tra i risultati colorimetrici ottenuti con le due differenti geometrie è da attribuire alla diversità dei corrispondenti spettri di riflettanza, essendo queste le uniche funzioni nel prodotto di convoluzione per ottenere  $xyz$  che risentono della geometria di misura. Piccole differenze negli spettri portano ad errori nello spazio  $L^*a^*b^*$  non trascurabili.

In fig. 4.12 e in fig. 4.13 sono riportati gli spettri di riflettanza ottenuti nel caso del campionamento su cartoncino giallo e su cartoncino rosso con le varie sovrapposizioni di fogli traslucidi. Lo spettro ottenuto con la fibra coassiale appare meno rumoroso in quanto il rapporto segnale rumore è di certo migliore. Il rumore che compare sotto i 400 nm e sopra i 900 nm è da attribuire alla bassa intensità della lampada ad incandescenza in tali regioni dello spettro.

Il grafico di Riflettanza ottenuto con la sfera integratrice presenta un punto di nodo alla lunghezza d'onda di 605 nm e riflettanza 57%. Un comportamento di questo tipo lo studieremo nel capitolo successivo per mescolanze binarie di pigmenti a diversi rapporti di mescolamento a partire dalla teoria di Kubelka-Munk, ossia una situazione otticamente affine alla nostra situazione sperimentale. Ciò ci permette di affermare che l'apparato strumentale di misura nella configurazione a sfera integratrice  $8^\circ:d$  è stabile.

Tale comportamento risulta rispettato solamente in prima approssimazione negli spettri ottenuti con la geometria  $45^\circ:x:45^\circ$ , che si rivelano dunque meno precisi di quelli ottenuti con la sfera integratrice.

Un comportamento analogo si manifesta con il cartoncino blu di fig. 4.15. Anche questo ha uno spettro di riflettanza che incrocia quello dello spesso pacco di fogli traslucidi. Di conseguenza la sovrapposizione dei fogli porta in linea di principio alla formazione dei nodi, aspettativa ben rispettata nelle misure effettuate con sfera integratrice. A differenza di quanto osservato per giallo e rosso, il nodo viene a trovarsi nella regione del vicino infrarosso. Le caratteristiche di opacità di questo foglio sono ben diverse di quelle del foglio traslucido, perciò la sovrapposizione del fogli comporta una diversa riflessione speculare che comporta a sua volta una diversa intensità raccolta con la sonda. Quindi il risultato è che il confronto degli spettri nella misura coassiale non è buono perché tra loro differiscono di un fattore di scala non ben definibile. Questo shift, se non identificato per tempo, comporterebbe a definire, entro gli errori sperimentali, una posizione del nodo ben diversa da quella della sfera integratrice.

Nel caso del cartoncino verde questo effetto è meno appariscente ma comunque presente. È evidente ad esempio nella diversa forma dello spettro del cartoncino senza fogli sovrapposti, che, essendo lucido, va a riflettere (nella zona IR) più radiazione di quanto si abbia con gli opachi fogli traslucidi. [26]

In definitiva questa analisi comparativa è molto efficace per determinare il grado di precisione dell'apparato sperimentale. Vista la netta miglior qualità delle misure effettuate con sfera integratrice, nonostante alcuni svantaggi per le applicazioni sul campo pittorico, nelle analisi di laboratorio ricorreremo a questa sonda.

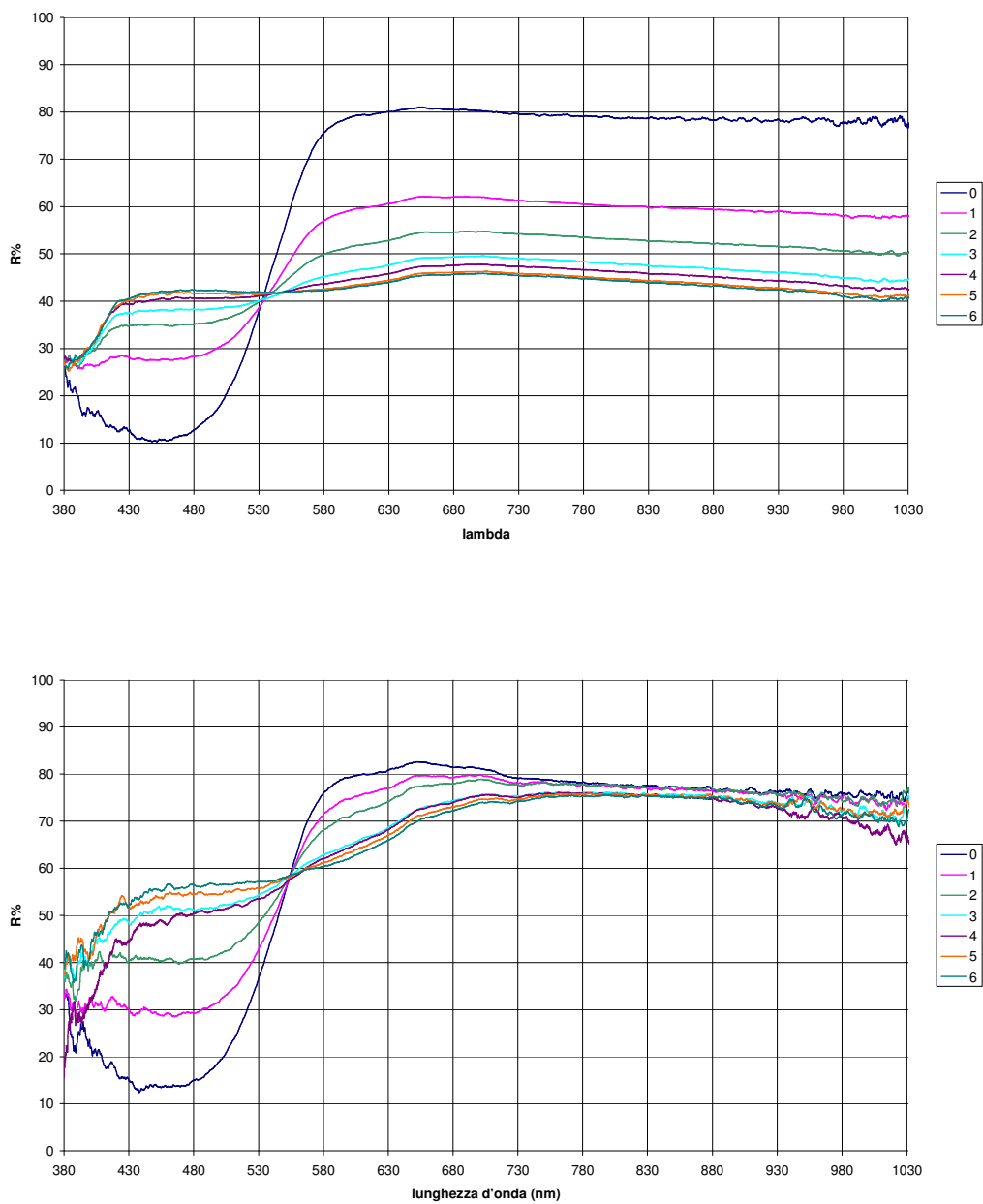


Fig.4.12 – Spettri in riflettanza con geometria 45°:x45° coassiale (sopra) e con sfera integratrice (sotto) dei diversi strati di fogli traslucidi sopra un fondo opaco di colore giallo.

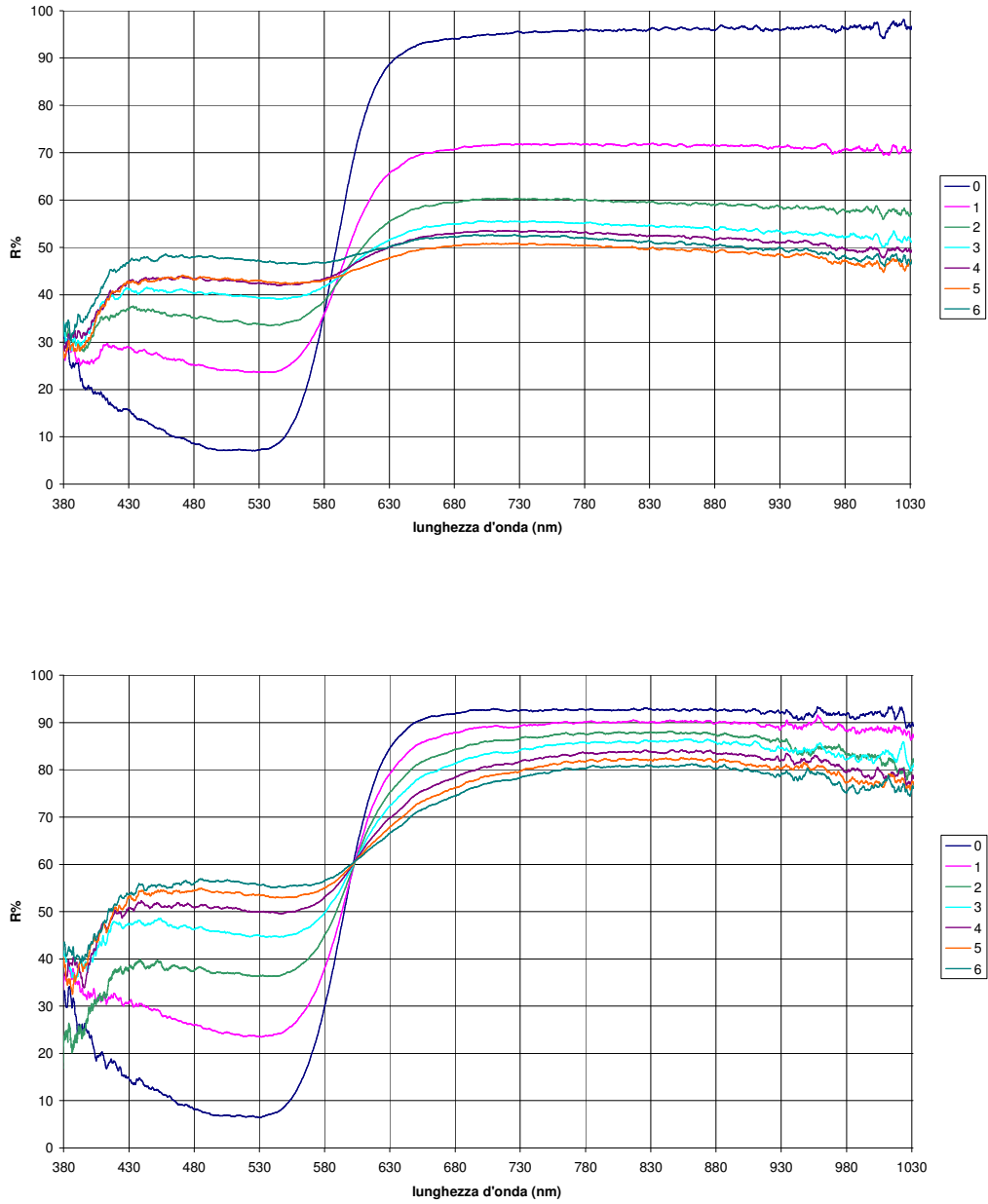


Fig. 4.13 – Spettri in riflettanza con geometria 45°:x45° coassiale (sopra) e con sfera integratrice (sotto) dei diversi strati di fogli traslucidi sopra un fondo opaco di colore rosso.



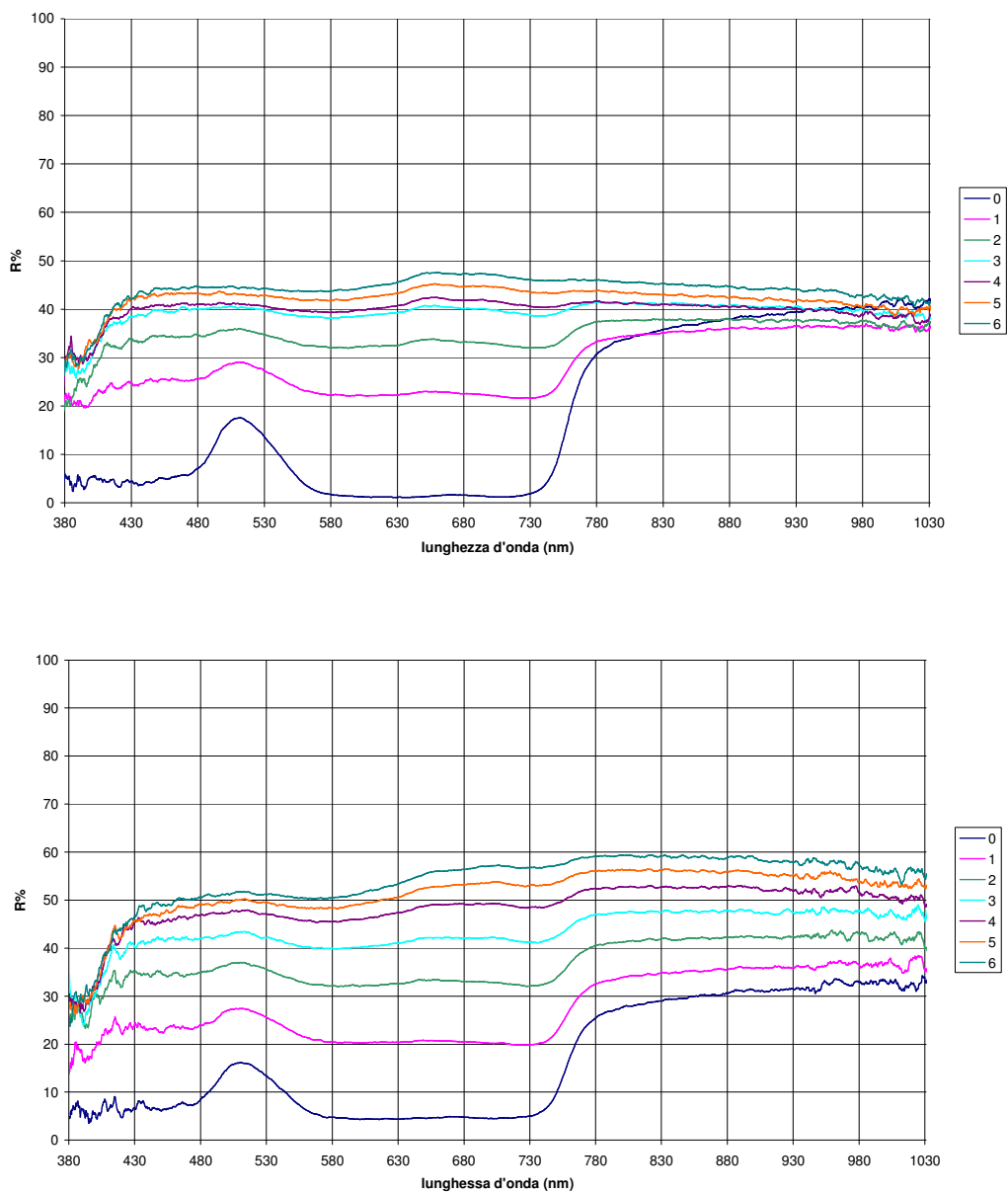


Fig. 4.14 – Spettri in riflettanza con geometria 45°x45° coassiale (sopra) e con sfera integratrice (sotto) dei diversi strati di fogli traslucidi sopra un fondo lucido di colore verde.

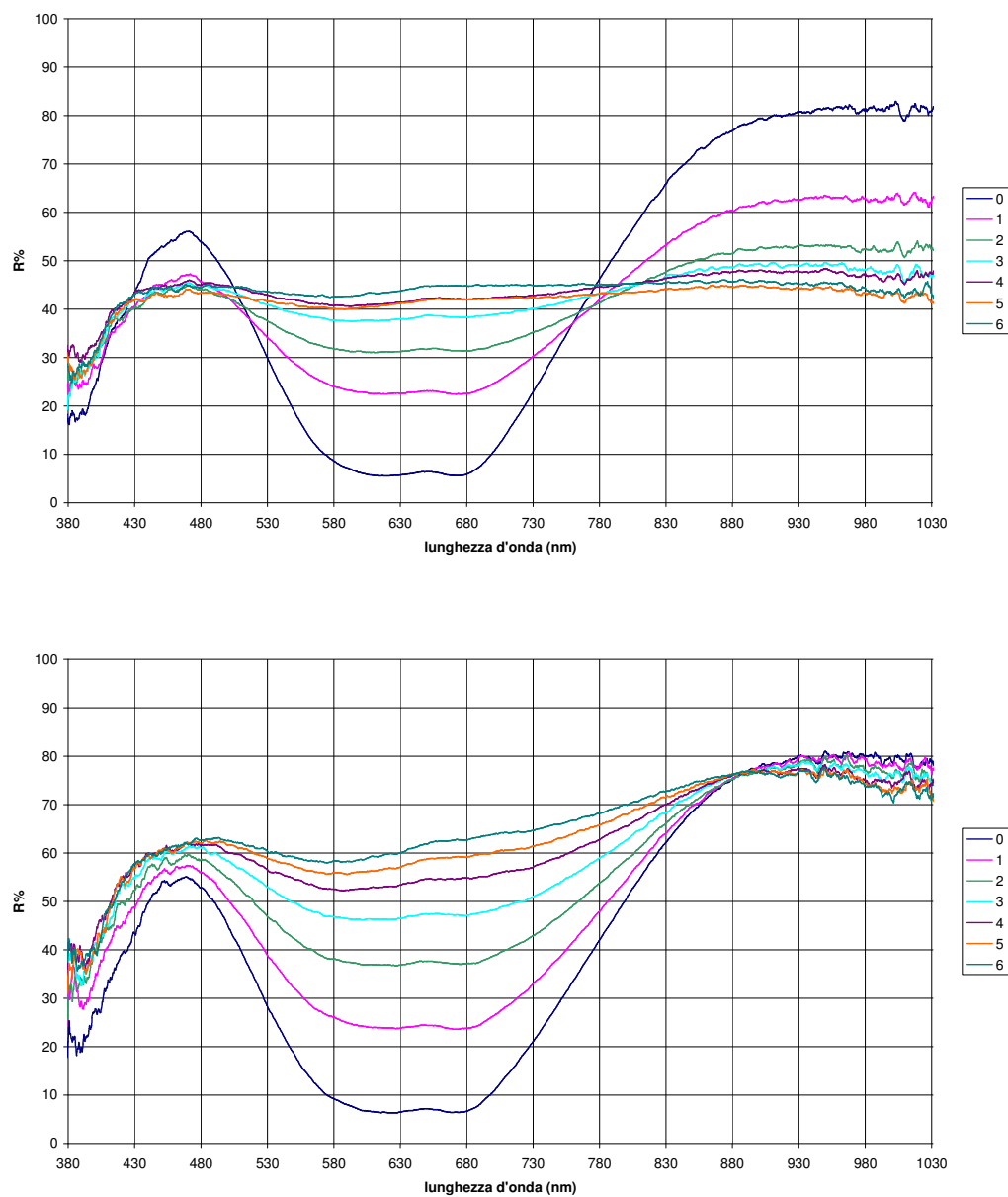


Fig. 4.15 – Spettri in riflettanza con geometria  $45^\circ:x45^\circ$  coassiale (sopra) e con sfera integratrice (sotto) dei diversi strati di fogli traslucidi sopra un fondo di colore blu.

#### 4.11. Conclusioni

La messa a punto di un apparato di misura riflettografico allo scopo di ottenere dati colorimetrici si è rivelata in grado di riconoscere efficacemente tinte tra loro molto diverse. La ripetibilità della misura è garantita dalla sostanziale ininfluenza del percorso delle fibre ottiche sul calcolo finale dei valori colorimetrici, ma tuttavia è rimasta vincolata alla stabilità della sorgente ed alla tenuta delle connessioni tra le varie parti del sistema sperimentale.

La qualità della misura spettrofotometrica è ottima nel caso si utilizzi una sonda periferica a sfera integratrice. I valori delle variabili colorimetriche sono alquanto differenti dai valori ottenuti con un colorimetro normato finché si è lontani dal centro acromo, ma la compatibilità tra le misure ottenute con le diverse geometrie migliora di molto in prossimità del centro acromo.

La geometria  $45^\circ \times 45^\circ$  garantisce una buona coerenza per la comparazione dei dati ottenuti con la stessa geometria, tuttavia i valori delle variabili colorimetriche calcolate a partire dagli spettri di riflettanza di questa geometria si discostano da quelle ottenute con la sfera integratrice ben più dell'errore statistico. Ciò suggerisce che, seppure gli spettri di riflettanza abbiano dei profili tra loro assai simili, i valori delle coordinate colorimetriche risentano fortemente di queste piccole variazioni.

D'altro canto la coerenza tra i dati rilevati con lo stesso apparato di misura, permette di validare l'uso della geometria  $45^\circ \times 45^\circ$  non tanto per determinazioni "assolute" delle variabili colorimetriche, quanto per confronti cromatici diretti tra campioni, in particolare per le tinte prossime al bianco.

La maneggevolezza e le ridottissime dimensioni della sonda periferica permettono in questo caso misure comparative di colore in situazioni geometriche articolate.



## CAPITOLO 5

# IL MODELLO DI KUBELKA-MUNK PER GLI STRATI PITTORICI

La più semplice ed efficace teoria fisica riguardante l'interazione radiazione-colore è stata formulata da P. Kubelka e F. Munk nel 1931 limitandosi alla radiazione di lunghezza d'onda del visibile. Successivamente J. R. J. Van Asperen De Boer ha provato che questa teoria potesse essere estesa alla zona dell'infrarosso vicino.

### 5.1 Il modello unidimensionale

La teoria di Kubelka-Munk fornisce una formulazione matematica per la descrizione della riflettanza di uno strato di colore depositato su differenti tipi di preparazione. Le assunzioni di base sono in realtà molto semplificate rispetto alla situazione reale, tuttavia ne risulta una ricostruzione almeno qualitativa che ben corrisponde alla situazione sperimentale che vuole descrivere.

Essa prende in considerazione i fenomeni di diffusione e di assorbimento della radiazione che incide perpendicolarmente su di uno strato di particelle (ad esempio uno strato pittorico) uniforme ed omogeneo di spessore  $h$ . Mentre nella teoria di Mie era posta al centro dell'attenzione l'interazione con la singola particella, in questo modello si studia, su una scala più grande, l'interazione con una pellicola di spessore infinitesimo che appartiene allo strato pittorico. L'interazione della radiazione con lo strato avviene secondo due principali fenomenologie: l'assorbimento e la diffusione. L'assorbimento rimuove dal fascio incidente una frazione costante della sua energia e per questo motivo è possibile tenerne conto attraverso un coefficiente indipendente dalla profondità a cui la radiazione interagisce con le particelle dello strato. Anche la diffusione può essere rappresentata mediante un coefficiente costante. [27]

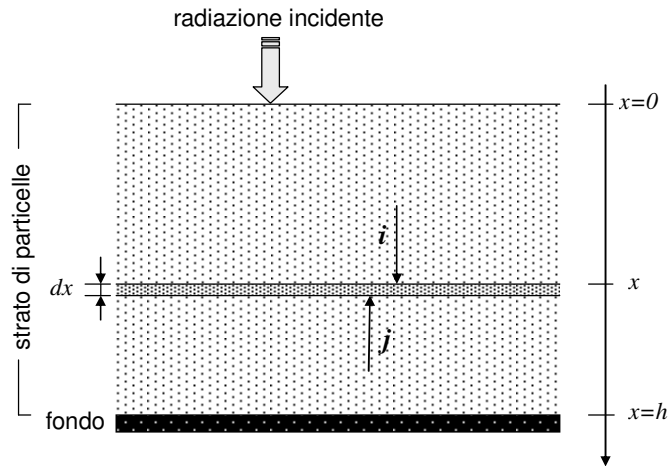


Figura 5.1: Schema del modello unidimensionale di Kubelka-Munk

Per una modellizzazione semplice si assume che la radiazione incidente si propaghi lungo un'unica direzione. In questa approssimazione quindi si assume che la radiazione sia diffusa solo in avanti e indietro, trascurando quindi tutte le componenti ad angoli diversi da  $0$  e  $180^\circ$  rispetto a quello della radiazione incidente (approssimazione di diffusione unidimensionale).

Lo strato pittorico è steso sopra un fondo che riflette o assorbe completamente la radiazione che vi incide. La situazione complessiva comprende quindi un fascio incidente che con la profondità viene indebolito dall'assorbimento e dalla retrodiffusione, e da un fascio retrodiffuso che comprende la parte riflessa dal fondo e la somma delle parti retrodiffuse, scalate dell'assorbimento dello strato nella direzione uscente dal campione [26].

Nell'analisi matematica del problema così impostato le grandezze in gioco sono indicate con la seguente simbologia:

$S$ : coefficiente di diffusione

$K$ : coefficiente di assorbimento

$i(x)$ : flusso di radiazione entrante nello strato alla profondità  $x$

$j(x)$ : flusso di radiazione uscente dallo strato alla profondità  $x$

La variazione infinitesima del flusso dovuta all'attraversamento di uno strato di spessore infinitesimo  $dx$  è, nelle due direzioni:

$$(5.1) \quad \begin{aligned} di &= -Sjdx + (S + K)idx \\ dj &= -(S + K)jdx + Sidx. \end{aligned}$$

Introducendo una variabile che tenga conto del rapporto tra i flussi nelle due direzioni

$$(5.2) \quad r = \frac{i}{j}$$

dove  $i(x)$ ,  $j(x)$ ,  $r(x)$ ; ed effettuando il cambio di variabili nelle due equazioni di partenza, con

$$(5.3) \quad dr = \frac{idj}{j^2} + \frac{di}{j},$$

si ottiene un'unica relazione:

$$(5.4) \quad -dr = (Sr^2 - 2(K + S)r + S)dx.$$

Le condizioni al contorno su  $x=0$  e  $x= h$  portano ad identificare il risultato dell'integrazioni con:

- $r=R$  (fattore di riflettanza dello strato campione) quando  $x=0$ ;
- $r=R_{fondo}$  (fattore di riflettanza del fondo) quando  $x=h$  (spessore dello strato campione fino a raggiungere il fondo)

Integrando con il metodo di separazione delle variabili e ponendo per definizione:

$$(5.5) \quad \begin{aligned} a &= \frac{K + S}{S} \\ b &= \sqrt{a^2 - 1}, \end{aligned}$$

le condizioni al contorno definiscono gli estremi di integrazione:

$$(5.6) \quad \int_R^{R_{fondo}} \frac{-dr}{r^2 - 2\frac{K+S}{S}r + 1} = \int_0^h Sdx$$

$$(5.7) \quad \frac{1}{2b} \ln \left( \frac{R-a-b}{R-a+b} \cdot \frac{R_{fondo}-a+b}{R_{fondo}-a-b} \right) = Sh$$

Se si esplicita in  $R$  l'equazione precedente la soluzione è :

$$(5.8) \quad R = \frac{(a+b)(R_{fondo}-a+b) + (b-a)(R_{fondo}+a+b)e^{2bhS}}{(R_{fondo}-a+b) + (R_{fondo}+a+b)e^{2bhS}}$$

Esprimendo l'esponenziale che compare in quest'ultima in forma di funzioni goniometriche iperboliche:

$$(5.9) \quad e^{2bhS} = -\frac{1 + \coth(bhS)}{1 - \coth(bhS)}$$

la soluzione assume la forma più semplice:

$$(5.10) \quad R = \frac{1 - R_{fondo}(a - b \coth(bhS))}{a - R_{fondo} + b \coth(bhS)}$$

In particolare va ricordato che  $R_{fondo}$  indica la riflettanza del fondo, che sarà diversa a seconda che il fondo sia bianco, quindi completamente riflettente (come nel caso di pittura su tela si ha per la “preparazione”) o nero, ossia assorbente (che corrisponde al disegno preparatorio effettuato prima della stesura dello strato pittorico).

Quindi questa relazione esprime l'influenza di uno spessore  $h$  sulla riflettanza dovuta al fondo dello strato. [28]

## 5.2 Dipendenza dallo spessore

L'applicazione della teoria di Kubelka-Munk a strati pittorici ha come obiettivo la distinzione della tipologia del fondo sotto la stesura di pigmento, ossia riconoscere le regioni dove è stato effettuato un disegno preparatorio da quelle dove la preparazione è immediatamente sotto la stesura pittorica. A tal scopo è interessante verificare quale spessore di pigmento è necessario per poter rendere indistinguibili le due regioni (ossia si verifica il caso di uno spessore troppo grande così che il fascio incidente e riflesso dal fondo risulta completamente assorbito dal pigmento). Si considerino i valori limite di  $R$  calcolati nei casi di strato di pigmento di spessore nullo e infinito:



- per  $h \rightarrow 0$  vale  $\coth(bhS) \rightarrow \infty$  (essendo il limite destro del coseno iperbolico all'origine) e  $R \rightarrow R_{fondo}$
- per  $h \rightarrow \infty$  vale  $\coth(bhS) \rightarrow 1$ . La riflettanza che si calcola in questo limite viene indicata con  $R_\infty$  (spettro di riflettanza per spessore infinito) e vale quindi:

$$(5.11) \quad R_\infty = a - b = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}},$$

che, invertita, porta a:

$$(5.12) \quad \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Quest'ultima illustra la dipendenza di  $R_\infty$  dal rapporto  $K/S$ , evidenziando l'indipendenza da  $R_{fondo}$ . Quindi una misura di  $R_\infty$  permette di determinare il rapporto tra i coefficienti d'assorbimento e di diffusione. Nella semplicità di questa equazione sta il successo della teoria di Kubelka-Munk.

La funzione  $R(h)$  ha andamento monotono strettamente crescente oppure strettamente decrescente, a seconda che  $R_\infty$  sia maggiore o minore di  $R_{fondo}$ , ed asintotica a  $R_\infty$ .

Infatti la pendenza di tale funzione è data dalla derivata prima rispetto alla variabile  $h$ , e questa risulta proporzionale a  $S(R_\infty - R_{fondo})(1 - R_\infty R_{fondo})$ . Quindi nel caso si  $R_{fondo} < R_\infty$  l'andamento è strettamente crescente mentre per  $R_{fondo} > R_\infty$  l'andamento è strettamente decrescente.

Un altro elemento che, oltre allo spessore del pigmento, influenza  $R$  è la tipologia del fondo su cui il pigmento è steso. In questo caso è utile distinguere i seguenti limiti:

- fondo completamente opaco (nero) per cui  $R_{fondo} = 0$ , ed in questo caso il valore di riflettanza osservato per lo strato sovrastante è chiamato  $R_B$ .
- fondo completamente riflettente (bianco) per cui  $R_{fondo} = 1$  per il quale si osserva una riflettanza dello strato sovrastante indicata con  $R_W$ .

Vale sempre  $R_W \geq R_B$ . In termini dei nuovi parametri introdotti la relazione di  $R(h)$  può essere espressa come:

$$(5.13) \quad R = \frac{R_B(1 - R_{fondo}) + R_W R_{fondo}(1 - R_B)}{1 - R_B R_{fondo}}$$

Studiando la derivata prima si trova che  $R$  è funzione crescente di  $R_{fondo}$ ; studiando la derivata seconda si ottiene che anche questa è sempre positiva e quindi per alti valori di  $R_{fondo}$  una piccola variazione porta a variazioni di  $R$  superiori a quelle che si hanno nel caso di un piccolo  $R_{fondo}$ .

### 5.3 Rapporto di contrasto e Hiding Thickness

Nel caso dei dipinti su preparazione è già stato indicato come si distingue il caso di fondo bianco completamente riflettente da quello di fondo nero completamente assorbente. Fondo nero e fondo bianco hanno caratteristiche ben delineate e a parità di spessore dello strato coprente, il valore della riflettanza dipende dalle caratteristiche del pigmento di cui è fatto lo strato. In particolare a partire dai valori di riflettanza che si possono registrare nel caso di fondo nero e bianco è possibile definire la grandezza *rapporto di contrasto* (o semplicemente *contrasto*)  $k$  come:

$$(5.14) \quad k = \frac{R_B}{R_W},$$

che assume valori compresi tra 0 ed 1. Essa indica quanto il pigmento è trasparente, ossia fornisce una “misura” di quanto è possibile distinguere i disegni preparatori neri celati sotto lo strato pittorico dal fondo bianco della preparazione. Per  $k \rightarrow 1$  il pigmento risulta essere sempre più opaco, mentre il pigmento è sempre più trasparente per  $k \rightarrow 0$ .

A partire dal rapporto di contrasto è inoltre possibile calcolare lo spessore che lo strato di un particolare pigmento deve avere per nascondere completamente il fondo (ad una determinata lunghezza d’onda). Questo valore  $H_T$ , chiamato *hiding thickness* (spessore coprente) viene calcolato a partire dalla sensibilità dello strumento di misura che viene utilizzato per l’analisi. Lo strumento di rivelazione è caratterizzato da un valore di contrasto minimo distinguibile  $k_{min}$ . Invertendo la 5.13 sostituendo le definizioni delle riflettanze ottenute per fondo nero e per fondo bianco si ottiene la seguente equazione di secondo grado in  $y = \coth(bSH_T)$ :

$$(5.15) \quad y^2(k_{min}R_W - R_B)b^2 - y(1 - k_{min})(1 - R_B R_W)b + k_{min}(1 - aR_W)(a - R_B) - (1 - aR_B)(a - R_W) = 0$$

Questa, risolta porta alla determinazione dello spessore coprente per uno strumento con minimo valore di contrasto rilevabile  $k_{min}$  in funzione dei particolari valori di riflettanza  $R_\infty$ ,  $R_B$  e  $R_W$  del pigmento di cui è fatto lo strato coprente. L’*hiding thickness* è dunque un indicatore della rivelabilità del background del dipinto sottoposto all’analisi riflettografica. [29]

#### 5.4 Limiti del modello di Kubelka – Munk

La formulazione della teoria di Kubelka-Munk così come vista sopra poggia su alcune assunzioni che sperimentalmente non trovano riscontro e su assunzioni teoriche che non prendono in considerazione problemi che una analisi più attenta necessariamente deve considerare.

In primo luogo tra le assunzioni semplificate va sottolineato che la teoria non prende in considerazione l'eventuale riflessione della luce incidente sulla superficie superiore dello strato di pigmento (ossia si assume che sia valida la legge di Lambert). Ciò avviene solamente nei casi in cui l'indice di rifrazione del medium in cui sono le particelle di pigmento che formano lo strato è molto simile a quello del mezzo da cui proviene la radiazione (nella fattispecie l'aria). Per particelle in acqua o in olio tuttavia si verifica che la teoria di Kubelka-Munk rappresenta bene i dati sperimentali. [30]

Non vengono nemmeno fornite indicazioni sull'orientamento delle particelle, che quindi viene assunto come casuale. Quindi la radiazione incidente su ciascuna particella può provenire da qualsiasi direzione (ossia l'ipotesi di una propagazione della radiazione monodimensionale non rispecchia fedelmente la situazione sperimentale). Inoltre l'applicazione della teoria vale solamente per spessori superiori a quelli di un singolo strato di particelle.

L'ipotesi per cui si assumono i coefficienti  $K$  ed  $S$  come uniformi può valere solo per pigmenti con particelle di dimensioni uniformi in tutto lo spessore dello strato, mentre per miscele di pigmenti la loro determinazione può avvenire solo se si è a conoscenza della concentrazione per unità di volume delle particelle di pigmenti differenti. Tutte queste caratteristiche sono inoltre dipendenti dalla lunghezza d'onda incidente.[31]

Per quanto riguarda lo sviluppo teorico della teoria risulta subito evidente che nella trattazione matematica non è stata data importanza alle riflessioni che avvengono all'interfaccia aria-pigmento. Queste sono state invece considerate da J.L. Saunderson, il quale ha corretto nel 1942 la teoria di Kubelka-Munk introducendo nuovi termini di ordine superiore.

#### 5.5 Correzione di Saunderson

Il metodo di Kubelka-Munk non tiene conto della discontinuità dell'indice di rifrazione all'interfaccia aria-strato. La correzione di Saunderson colma questa lacuna, sempre con riferimento alla suddivisione del flusso nella direzione incidente sullo strato ed in quella uscente [32]].

Nel verso aria-strato viene indicata con  $r_e$  la componente del flusso incidente che viene riflessa in aria; quindi  $(1-r_e)$  rappresenta la frazione del flusso trasmessa verso lo strato. Nel verso opposto invece si indica con  $r_i$  la frazione del flusso riflessa all'interno dello strato e quindi  $(1-r_i)$  è quella trasmessa verso l'aria.

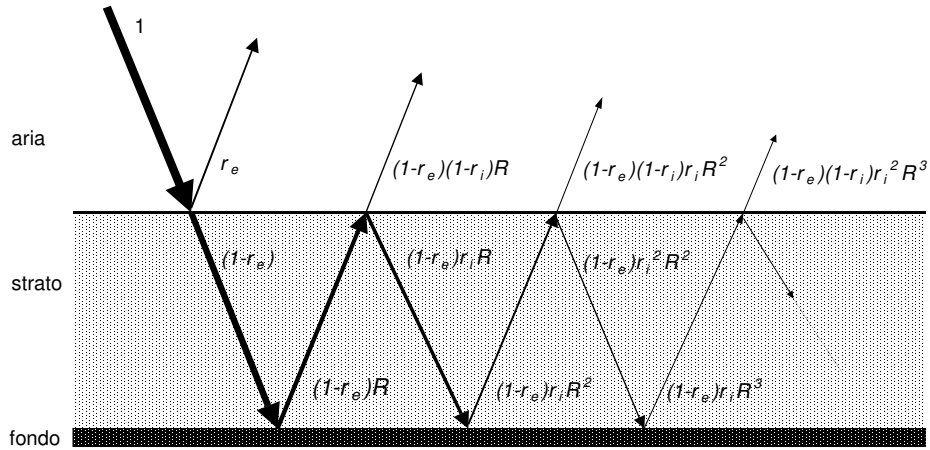


Figura 5.2: modello unidimensionale per la correzione di Saunderson

I coefficienti di riflessione dipendono dall'angolo di incidenza della radiazione. In particolare indicando con  $n$  l'indice di rifrazione dello strato rispetto all'aria vale la relazione:

$$(5.16) \quad (1-r_e) = n^2(1-r_i)$$

Scalando il flusso ogni volta che il fascio residuo incontra un'interfaccia si ottiene la seguente serie geometrica (dove  $R$  indica la riflettanza che viene calcolata con la teoria di Kubelka-Munk semplice):

$$(5.17) \quad R_{Sau} = r_e + (1-r_e)(1-r_i)R + (1-r_e)(1-r_i)r_iR^2 + (1-r_e)(1-r_i)r_i^2R^3 + \dots \\ = r_e + (1-r_e)(1-r_i)R \cdot \sum_{j=0}^{\infty} (r_iR)^j,$$

che converge al valore:

$$(5.18) \quad R_{Sau} = r_e + \frac{(1-r_e)(1-r_i)R}{1-r_iR}.$$

Questa equazione si riconduce al valore calcolato secondo Kubelka-Munk quando  $r_e = r_i = 0$ . [33]

## 5.6 Limiti di validità e applicazioni

L'interesse dell'approccio di Kubelka-Munk sta essenzialmente nella semplicità della formulazione ed in particolare alla possibilità di determinare il rapporto tra coefficiente di assorbimento e di scattering  $K/S$  a partire dalla sola determinazione di  $R_\infty$ . Inoltre tutti i risultati proposti sono ottenuti per via analitica (nella correzione di Saunderson in funzione dell'angolo di incidenza invece è necessario ricorrere al calcolo numerico). I risultati che si ottengono per via analitica sono in genere in buon accordo con le osservazioni sperimentali in ambito riflettografico, tanto che spesso non si rende neppure necessario ricorrere alla correzione di Saunderson.

Se da un lato dunque questa teoria consente un ampio ambito di applicazioni dall'altro sono evidenti i limiti: la non considerazione dell'interfaccia aria-strato che se è caratterizzata da una discontinuità di indice di rifrazione molto grande porta la descrizione teorica molto lontano dalla realtà e quindi necessita della correzione vista sopra. Infine questo l'approccio seguito da Kubelka-Munk tiene conto soltanto di flussi diffusi totali e sperimentalmente raccogliere la totalità della radiazione con un unico rivelatore risulta di fatto impossibile ed è necessario ricorrere a sfere di integrazione .

## 5.7 Generalizzazione a miscele di pigmenti diversi

La teoria di Kubelka-Munk finora presentata non prevede la presenza di mezzi dispersi nello strato infinitesimo che siano tra loro disomogenei, in quanto identifica un unico coefficiente di scattering ed un unico coefficiente di assorbimento caratteristici dello strato. Una problematica che invece risulta al lato pratico molto interessante è quella di poter determinare i coefficienti  $K$  ed  $S$  di una miscela conoscendo quelli dei pigmenti presenti e le loro concentrazioni.

Nel caso di mescolanze di  $n$  pigmenti in concentrazioni  $c_i$  note  $K$  ed  $S$  sono ottenuti come somma pesata sulle concentrazioni di ciascun pigmento, per cui il rapporto  $K/S$  assume la forma:

$$(5.19) \quad \frac{K}{S} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot K_i}{\sum_{i=1}^n c_i \cdot S_i} .$$

Questa regola permette quindi di conoscere il rapporto  $K/S$  della miscela di pigmenti alle note concentrazioni. Questa informazione però è ottenibile solamente se sono noti separatamente i valori di  $K$  e di  $S$  dei singoli componenti della miscela. Invero questa informazioni non sono facilmente ottenibili. Se si

riguardano i componenti matematici della teoria di Kubelka-Munk possiamo provare ad ottenere tali informazioni solamente se ci è noto lo spessore dello strato pittorico, e con altissima precisione. Infatti lo spessore compare all'esponenziale, e piccoli errori nella determinazione di tale spessore possono portare a errori nella determinazione di  $K$  ed  $S$ , in funzione della lunghezza d'onda assai notevoli. Inoltre i dati su cui ci si basa per ottenere dall'inversione delle (5.1) comprendono la misura delle intensità entrante ed uscente dallo spessore molto piccolo e necessariamente non coprente. Tutte queste condizioni (regolarità, spessore misurabile e sottilissimo, omogeneità del campione) sono difficilmente ottenibili dal punto di vista sperimentale per i pigmenti pittorici. Ancora più difficoltoso sarebbe cercare di ottenere le stesse condizioni sperimentali per numerosi pigmenti dalle caratteristiche chimico-fisiche ben diverse, così da ottenere un prezioso data base dei coefficienti  $K$  ed  $S$  in funzione della lunghezza d'onda almeno per una banda limitata dello spettro (visibile e NIR).

In altri ambiti sono stati già sperimentati diversi metodi per determinare queste variabili sperimentalmente, ma nel caso dell'applicazione ai pigmenti dei dipinti risultano poco appropriati. Ad esempio è possibile il calcolo di  $K$  ed  $S$  a partire dallo spettro di vernici stese con spessore ben determinato (che di certo non si confà al caso della pittura) o mediante una serie di calcoli riferiti a sottili stesure di pigmento sovrapposte una all'altra. Qui proponiamo un metodo originale che si basa su campioni ottenuti da mescolanze omogenee di pigmento puro con il Solfato di Bario usato come pigmento bianco. [34]

### 5.8 Un metodo sperimentale per determinare $K(\lambda)$ ed $S(\lambda)$

Indichiamo per brevità  $r_p$  il rapporto  $K/S$  della formula (5.12) in funzione del valore della riflettanza per ogni lunghezza d'onda:

$$(5.20) \quad r_p := \frac{K_p}{S_p} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Poichè il modello di Kubelka-Munk porta a due incognite  $K(\lambda)$  e  $S(\lambda)$ , sono necessarie due equazioni linearmente indipendenti. Non è però possibile trovarne un'altra in quanto con questo modello  $K$  ed  $S$  si trovano sempre accoppiate. Per una mescolanza di pigmento (in concentrazione  $c_p$ ) con solfato di bario la precedente diventa invece:

$$(5.21) \quad r := \left( \frac{K}{S} \right)_{misc} = \frac{(1 - R_{\infty misc})^2}{2R_{\infty misc}} = \frac{K_p c_p + (1 - c_p) K_w}{S_p c_p + (1 - c_p) S_w}$$

Dove il pedice  $W$  indica il bianco, mentre il pedice  $p$  il pigmento.

Per quanto riguarda il bianco di bario (caratterizzato da uno spettro molto piatto e riflessione prossimo al 100%) è ragionevole assumere un coefficiente di assorbimento  $K_W$  nullo, mentre  $S_W$  almeno nella regione VIS-NIR (ossia nel range delle misure effettuate) rimane costante. Da queste ipotesi, risolvendo il sistema creato dalle formule 5.20 e 5.21 si ottengono le seguenti:

$$(5.22) \quad S_p(\lambda) = \frac{r}{r_p - r} \cdot \frac{1 - c_p}{c_p} \cdot S_W,$$

$$(5.23) \quad K_p(\lambda) = \frac{r \cdot r_p}{r_p - r} \cdot \frac{1 - c_p}{c_p} \cdot S_W$$

che determinano i coefficienti di scattering e di assorbimento a meno dello stesso fattore di scala  $S_W$ . Questo risultato permette così in linea di principio di raccogliere, in primis, i dati di  $K$  e  $S$  per una vasta gamma di pigmenti rispettando anche le condizioni di stesura su tela della tradizione pittorica e, come conseguente step, di determinare a priori il rapporto  $K/S$  di qualsiasi miscela di pigmenti con le stesse caratteristiche fisiche di quelli in database e quindi lo spettro di riflettanza attraverso le espressioni 5.19 e 5.20. [35]

Ed a meno del fattore di scala  $S_W$  ottengono le formule utilizzate nel capitoli 8 e 9:

$$(5.24) \quad S_p'(\lambda) = \frac{r}{r_p - r} \cdot \frac{1 - c_p}{c_p}$$

$$(5.25) \quad K_p'(\lambda) = \frac{r \cdot r_p}{r_p - r} \cdot \frac{1 - c_p}{c_p}.$$





## CAPITOLO 6

# METODI DI CARATTERIZZAZIONE SPETTRALE DI PIGMENTI

Il riconoscimento di un pigmento attraverso il suo spettro di riflettanza nel visibile e nella banda del vicino infrarosso è una metodologia già in uso da molto tempo. La cosiddetta firma spettrale consiste nella presenza di alcuni tratti caratteristici dello spettro del particolare pigmento, e sono distinguibili in due grandi famiglie: picchi di forma gaussiana e bande di assorbimento.

Nella banda del visibile i picchi sono caratteristici dei pigmenti blu chiari, verdi e violetti, rispettivamente per le lunghezze d'onda corrispondenti al blu, al verde ed al blu-violetto. I pigmenti gialli e rossi invece sono caratterizzati da una banda di assorbimento (quindi a bassa riflettanza) per le lunghezze d'onda tra il blu e il verde, mentre mostrano una banda di alta riflettanza per le lunghezze d'onda superiori a quelle del giallo-arancione. Più complicati sono i profili degli spettri di riflettanza dei bruni e delle terre: questi sono molto irregolari e sono il risultato della sovrapposizioni di larghi picchi gaussiani con bande dalle salite lente e poco identificabili. I pigmenti bianchi hanno invece una banda ad alta riflettanza che occupa quasi interamente il range del visibile e si protrae anche per il vicino infrarosso. I pigmenti neri invece assorbono praticamente tutte le lunghezze d'onda in ugual modo, dando come risultato uno spettro piatto prossimo allo 0%.

Ora, una analisi qualitativa di questo tipo consente facilmente di distinguere tra loro pigmenti molto diversi, ma invero non è sufficientemente raffinata per dare con buona sicurezza una distinzione tra pigmenti di tinta simile: ad esempio lo spettro del giallo di Napoli e del giallo di Cadmio sono molto simili, così come il rosso di Cadmio e lo stesso giallo di Cadmio. È dunque necessario studiare lo spettro con una miglior precisione per poter identificare al meglio pigmenti dagli spettri simili.

## 6.1 Metodo grafico

Dei due metodi sono stati sinora messi a punto per ottenere informazioni quantitative a partire dagli spettri dei pigmenti, quello più rapido e sommario consiste essenzialmente in uno studio grafico.

Si tratta, nel caso delle bande di riflettanza, di tracciare la retta di tangenza al punto di flesso delle salite della spalla e valutare le posizioni dei punti in cui intersecano le rette orizzontali che rappresentano il massimo di banda ed il minimo di banda. Nel caso di picchi gaussiani si determina quantitativamente la posizione del massimo dei picchi di riflettanza.

Attraverso questo metodo si distinguono discretamente profili di riflettanza simili, ma invero l'informazione quantitativa è soggetta ad un alto errore dovuto al fatto che il metodo grafico è di per se un metodo approssimativo. Studi precedenti effettuati in questo gruppo di ricerca sono però riusciti a mettere in evidenza uno spostamento della spalla della banda di riflettanza quando uno stesso pigmento è mescolato con diverse quantità di bianco. Questo comportamento è stato osservato anche per i picchi di tipo gaussiano ed è stato distinto in due tipologie: "red shift" nel caso in cui si osserva uno spostamento verso lunghezze d'onda maggiori con l'aumentare della quantità di bianco, e "blu shift" nel caso opposto in cui invece si osserva uno spostamento verso lunghezze d'onda minori (nel riferimento della banda del visibile appunto, verso le lunghezze d'onda blu).

Un comportamento di questo tipo non è spiegabile attraverso la teoria di Kubelka-Munk, e, per conto del metodo di osservazione, essendo di piccola entità, è soggetto ad un grande errore che potrebbe essere dovuto ad un errore metodologico dell'osservazione del punto di flesso (quello preso per riferimento) della spalla della banda di riflettanza. Sarebbe quindi auspicabile controllare questo risultato con un metodo di analisi dello spettro più efficace e di tipo analitico anziché grafico. [36]

## 6.2 Analisi delle derivate degli spettri

Una analisi analitica a partire dallo spettro di riflettanza che sia in grado di mostrare i punti di flesso della spalle o di massimo dei picchi si basa sullo studio degli spettri in derivata prima e seconda. In questo modo ai massimi dei picchi corrisponde derivata prima nulla (che passa cioè da positiva a negativa) ed i flessi delle spalle sono caratterizzati da derivata prima massima nel loro intorno, ossia derivata seconda nulla. In realtà l'analisi in derivata comporta delle complicazioni dal punto di vista computazionale, per il semplice fatto che lo spettro è soggetto a oscillazioni casuali livellate solo in parte dalla media su diverse misure e da una eventuale media mobile che si può effettuare per diverse lunghezze d'onda

dell'intorno del punto in questione. Inoltre ogni media mobile altera la precisione dell'identificazione dell'esatto punto di zero nella derivata prima o seconda. Una alternativa diversa è fare un campionamento meno fine delle lunghezze d'onda (ad esempio salire ad un passo di 5nm). La pulizia dello spettro in questo caso comporta una sensibilità nella definizione dello spettro che potrebbe essere non sufficiente per evidenziare lo shift dello spettro. Questo metodo è comunque, a parte il forte rumore nella definizione della derivata prima e ancor più nella derivata seconda calcolate numericamente, in grado di determinare i punti di massimo e di flesso caratteristici del pigmento e che portano alla distinzione tra due pigmenti di tipo diverso anche quando lo spettro è simile.

Inoltre procedere per derivazione non permette di studiare lo shift verticale (della riflettanza) degli spettri, sia per quanto riguarda il "fondo" che le caratteristiche di riflettanza assolute degli spettri.

È quindi necessario ricorrere ad un metodo di analisi che risenta il meno possibile delle fluttuazioni dello spettro di riflettanza e che fornisca parametri quantitativi in grado di definire al meglio i tratti più caratteristici dello spettro. Il metodo qui proposto consiste nel fit dei profili gaussiano ed a spalla caratteristici dei pigmenti e mostrati nei paragrafi successivi.

### **6.3 Fit sigmoidale**

Ricalcare con una funzione analitica la spalla di salita di una banda di riflettanza nella zona del rosso-giallo è il modo più semplice per avere delle informazioni quantitative riguardo questi profili. Questo metodo è efficace in particolare quando si è in presenza di una spalla molto stretta e con una differenza tra minimo e massimo notevole, ma, nello studio delle diverse diluizioni dei pigmenti con bianco, gli spettri ottenuti dai pigmenti puri e in piccole diluizioni possono dare dritte per i più difficoltosi fit di pigmenti in grandi diluizioni col bianco. Infatti studi precedenti hanno mostrato che diverse diluizioni di pigmento in bianco (stimate come porzioni in massa) e stese ad olio su tavola mostravano uno shift dello spettro, che si poteva notare sia nelle spalle vicino all'IR che nei picchi di riflettanza nel range del visibile.

Ulteriori approfondimenti che fatte successivamente su campioni rossi, blu e giallo fissati a secco su piccoli portacampioni sembravano smentire questo shift in quanto non si osservavano qualitativamente grandi shift.

Un ulteriore approfondimento è stato svolto a livello più rigoroso e quantitativo restringendosi a pigmenti caratterizzati da una spalla notevole (quando puri). Sono stati scelti 9 pigmenti che rappresentano per quanto possibile lo spettro cromatico. In tutti questi è possibile riconoscere almeno una piccola spalla che può essere ricostruita matematicamente con un fit a funzione sigmoidale del tipo:



Fig.6.1 – Pigmenti puri studiati con fit gaussiano e sigmoidale. Dall'alto verso destra: Blu di Cobalto scuro, Azzurrite scura, Verde oltremare, Giallo di Zinco, Rosso di Cadmio scuro, Lapislazzuli, Verderame, Verde ossido di Cromo, Giallo Napoli, lacca rossa, Violetto di Cobalto, Oltremare artificiale, Malachite, Terra verde, Giallo di Cadmio, Arancio di Cromo, Cinabro.

$$(6.1) \quad R = f + \frac{a}{1 + e^{-k(\lambda - g)}}$$

Dove  $R$  è la riflettanza e  $\lambda$  la lunghezza d'onda, ossia i due assi dei grafici di riflettanza. I parametri  $a$   $f$   $k$   $g$  devono essere determinati tramite fit sigmoidale. Questo viene effettuato entro un range limitato (per le lunghezze d'onda che alle quali si verifica l'andamento sigmoidale).

Il fit è effettuato solamente su due parametri; gli altri due sono determinati precedentemente attraverso la scelta del dominio di fit sulla lunghezza d'onda. Questi parametri predeterminati sono  $f$  ed  $a$ ; il primo è il valore di riflettanza minimo nell'intervallo di fit, ed

$$(6.2) \quad a = \max(\lambda) - f$$

dove con  $\max(\lambda)$  si è indicato con  $\max(\lambda)$  il massimo di riflettanza sull'intervallo. Il fit viene eseguito successivamente sui due parametri rimasti liberi con il metodo della minimizzazione del chi quadro, attraverso la linearizzazione della formula 6.1 alla forma:

$$(6.3) \quad y = Ax + B$$

Si ha quindi che:

$$(6.4) \quad \begin{aligned} x &= \lambda \\ y &= \ln\left(\frac{a}{R-f} - 1\right) \end{aligned}$$

Così che i risultati del fit sono:

$$(6.5) \quad \begin{aligned} A &= kg \\ B &= -k. \end{aligned}$$

Si determinano così  $k$  e  $g$ . Si nota che cambiando l'intervallo di fit (entro i 5 nm) si può migliorare o peggiorare leggermente la definizione automatica dei parametri del fit (ed il coefficiente di correlazione ottenuto risente del numero di punti inclusi nel fit, per cui il confronto dei parametri  $r$  non diventa più indicativo della bontà di un fit rispetto agli altri se eseguito su un'ampiezza di range diverso). [37]

Si ricordi l'interpretazione dei parametri di fit secondo la funzione sigmoidale:

$f$  = estremante inferiore (minimo, dal punto di vista numerico) prima della salita  
 $a$  = ampiezza del salita  
 $g$  = lunghezza d'onda del punto di flesso della sigmoide  
 $k$  = parametro che regola la scala di larghezza della sigmoide.

#### 6.4 Esempi di fit sigmoidale

La spalla sigmoidale, al variare dei diversi parametri può shiftare in orizzontale e in verticale, ma il comportamento più difficile da verificare è l'allargamento o il restringimento a seconda del valore del parametro  $k$ , ed il conseguente valore del parametro  $g$  (ascissa del punto di flesso). Mentre, all'aumentare della presenza di bianco nella miscela il valore di  $f$  aumenta (come deducibile a partire dalla teoria di Kubelka-Munk si ottengono valori di riflettanza, per ciascuna lunghezza d'onda, intermedi tra quelli dei singoli componenti della miscela) e di conseguenza il parametro  $a$  diminuisce, i valori di  $k$  e di  $s$  hanno un andamento meno ovvio.

Il valore di  $k$  invero, al diminuire di  $a$ , aumenta così da tenere ben ricordati i valori di riflettanza della banda bassa con quelli della banda alta. Il valore di  $g$  invece, in linea di principio non dovrebbe mutare. Il cambiamento degli altri tre parametri porta però anche a variazioni di quest'ultimo, e si tratta di variazioni

sistematiche che potrebbero avere una spiegazione differente da quella di calcolo di simulazione. Ne discuteremo però nel capitolo successivo quando saranno esposti i dati relativi ai diversi pigmenti studiati.

I pigmenti puri il cui spettro ha un chiaro andamento sigmoidale sono i seguenti (il numero d'elenco si riferisce all'indice dei pigmenti utilizzato per l'identificazione nei grafici)

1. Rosso di cadmio
2. Lacca rossa
3. Arancio di Cromo
4. Giallo di Cadmio
5. Giallo di Napoli
6. Verde ossido di Cromo
7. Blu di Cobalto
8. Violetto di Cobalto
9. Verde oltremare.
16. Cinabro
17. Giallo di Zinco

Questi sono stati analizzati nelle diverse concentrazioni in massa con polvere bianca di Solfato di Bario (lo stesso materiale usato come standard di riferimento per la calibrazione dello spettrofotometro al 100%).

I diversi pigmenti hanno però spalle sigmoidali tra loro dalle caratteristiche piuttosto diverse. Ad esempio molti gialli e rossi hanno un profilo molto netto. Spesso il comportamento asintotico del ramo superiore ed inferiore non è molto vicino a quello della sigmoide di fit, in quanto intervengono altri fattori che cambiano la riflettanza percentuale in funzione di tali lunghezze d'onda. Tuttavia in questi casi i fit possono essere ritenuti ottimi fit multimodale

### **6.5 Fit con funzione gaussiana a 4 parametri**

Analogamente al metodo utilizzato per i fit sigmoidali sulle spalle delle bande ad alta riflettanza si può effettuare il fit gaussiano a quattro parametri sui picchi di riflettanza caratteristici dei pigmenti blu, verdi e violetti nella regione del visibile con basse lunghezze d'onda. Il modello matematico utilizzato nel fit con simulazione numerica si basa sulla seguente versione della funzione gaussiana:

$$(6.6) \quad R = a \cdot e^{-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\sigma^2}} + b$$

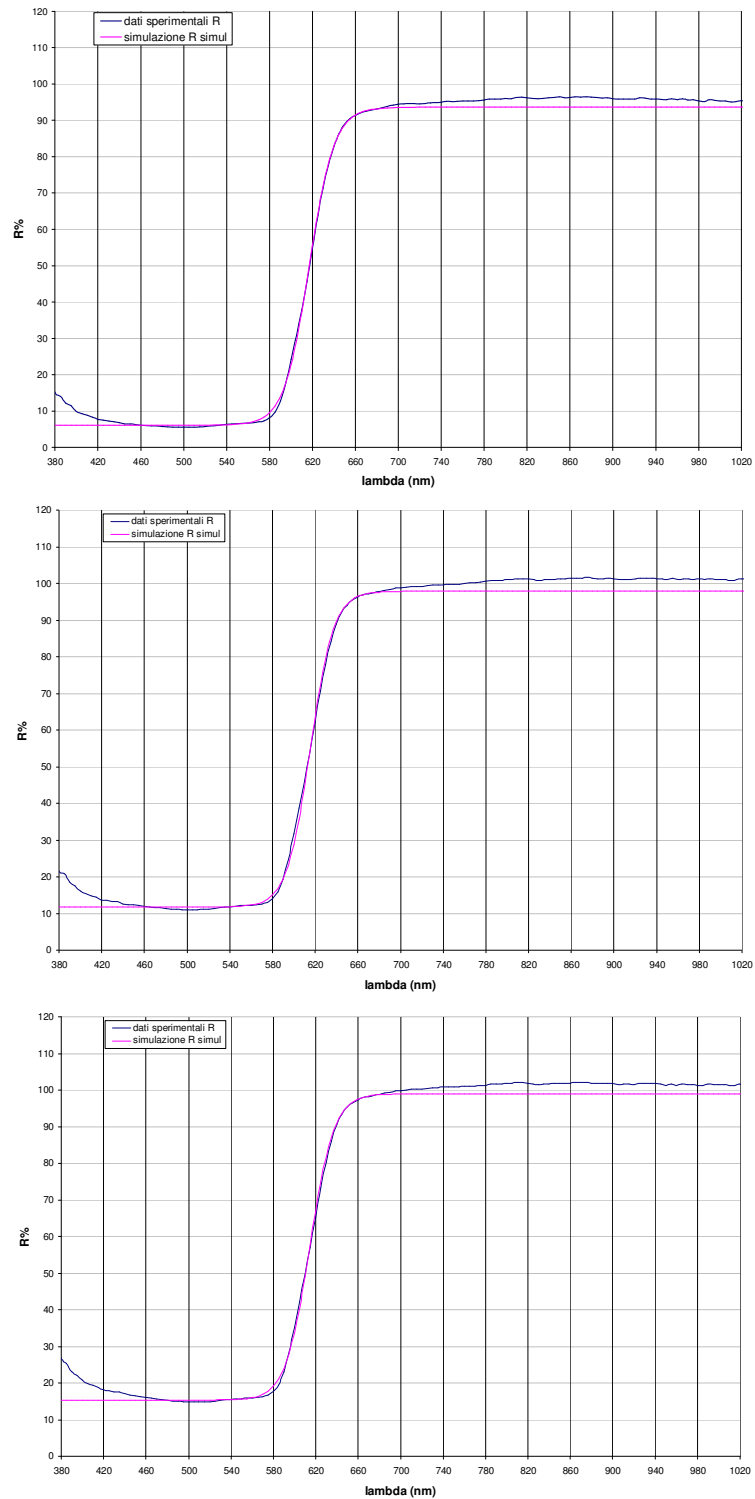


Fig. 6.2/a – Fit sigmoidali ottenuti per le diluzioni di rosso di Cadmio con Solfato di Bario. Dall'alto: Rosso di cadmio puro, in bianco 1:1, in bianco 1:2

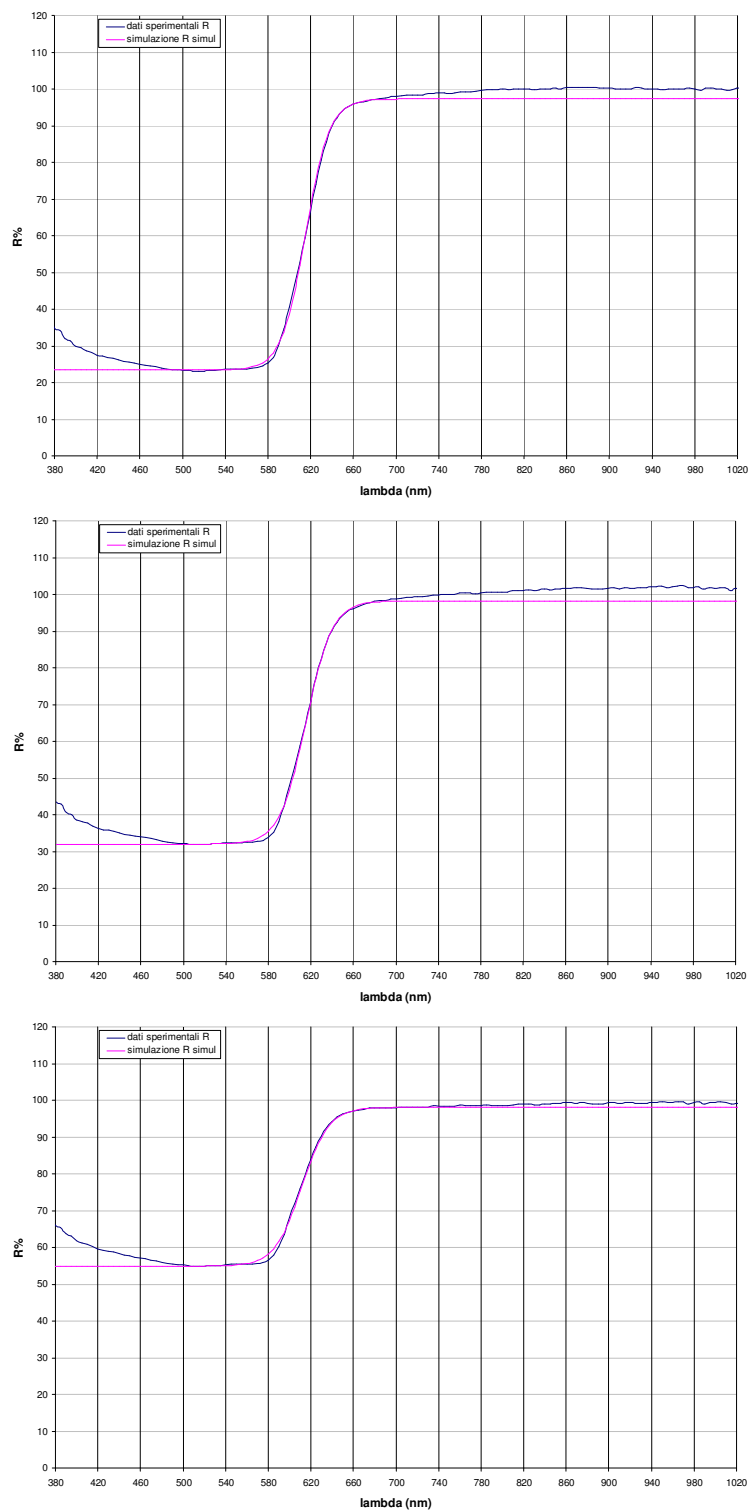


Fig. 6.2/b – Fit sigmoidali ottenuti per le diluzioni di rosso di Cadmio con Solfato di Bario. Dall'alto: in bianco 1:5, 1:10, 1:50



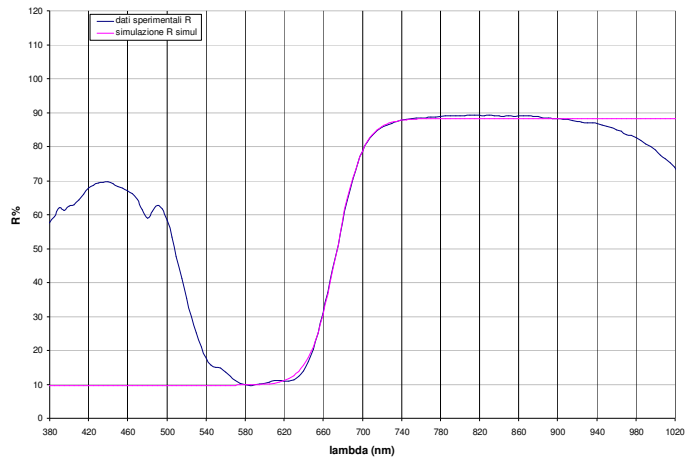


Fig. 6.3 – Fit sigmoidale sullo spettro del blu di Cobalto puro.

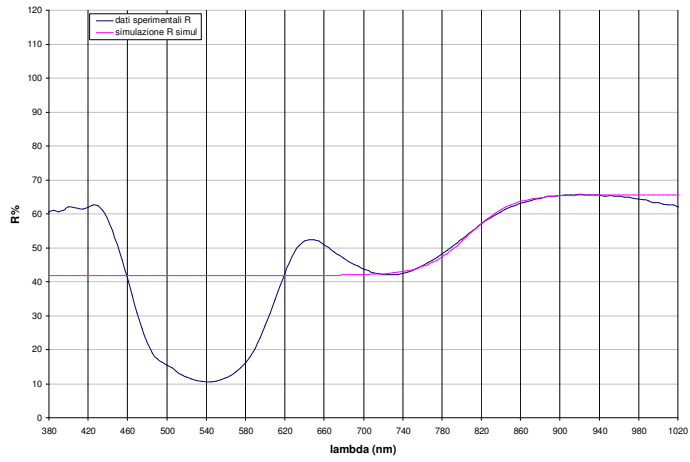


Fig. 6.4 – Fit sigmoidale sullo spettro del violetto di Cobalto 1:1.

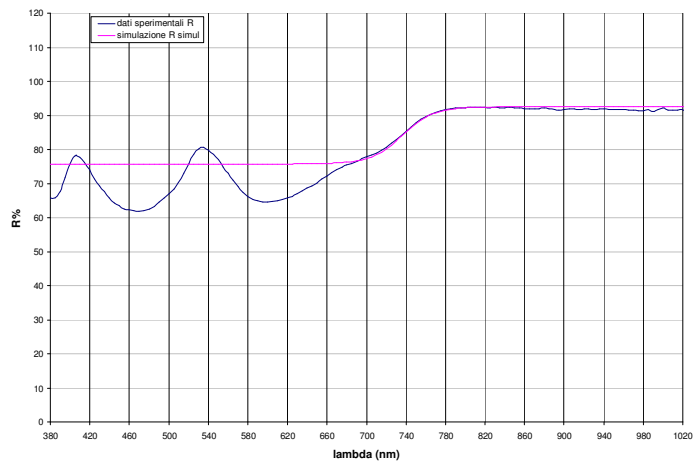


Fig. 6.5 – Fit sigmoidale sullo spettro del verde di Cromo 1:10.

Dove i parametri  $a$   $b$   $\lambda$   $\sigma$  hanno i significati fisici di seguito riportati:

$b$  = estremo inferiore (asintotico, ma nel calcolo numerico è in effetti la riflettanza minima del range di fit) prima e dopo il picco

$a$  = altezza del picco del salto (dal minimo asintotico al massimo)

$\sigma$  = deviazione standard della distribuzione

$\lambda_0$  = lunghezza d'onda del massimo.

Effettuando come nel caso precedente il fit sui due parametri più sensibili, serve a priori determinare gli altri due parametri:  $a$  e  $b$  sono quindi determinati come con minimo e massimo sul range di fit.

La linearizzazione della funzione 6.6 permette di risolvere il fit con il metodo dei minimi quadrati. La forma lineare

$$(6.7) \quad y = Bx + A$$

è quindi ottenuta ponendo:

$$x = \lambda,$$

(6.8)

$$y = \sqrt{\frac{2 \cdot \ln a}{R - b}}$$

Così che i parametri dedotti dal fit riconducano ai parametri incogniti della gaussiana secondo le relazioni:

$$A = -\frac{\lambda_0}{\sigma},$$

(6.9)

$$B = \frac{1}{\sigma}$$

Anche in questo caso, come per il fit sigmoidale, si nota che il parametro  $a$  (l'offset) aumenta con la quantità di bianco presente nella mescolanza, così come è possibile prevedere attraverso la teoria di Kubelka-Munk. Allo stesso modo e per lo stesso modello l'altezza del picco diminuisce con l'aumentare della quantità di bianco presente nella miscela. La larghezza del picco non è direttamente correlata, ma analogamente al parametro  $k$  del fit sigmoidale, aumenta al diminuire dell'altezza del picco. La posizione del massimo, secondo i modelli, non dovrebbe subire mutamenti con il variare della concentrazione.

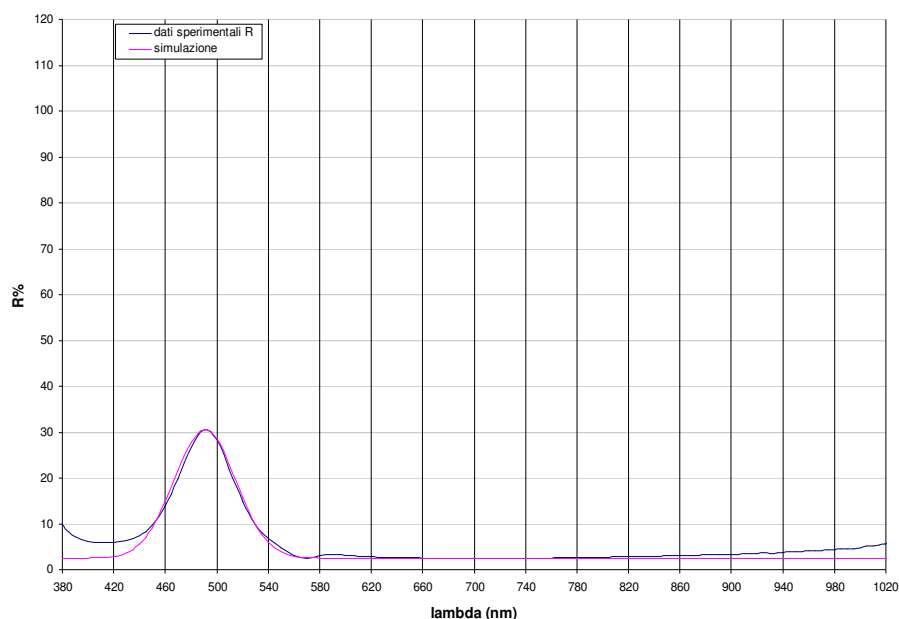


Fig. 6.6 – Fit gaussiano sullo spettro del verderame.

Questo metodo è molto sensibile per determinare le variazioni dello spettro con la concentrazione del pigmento nella polvere di solfato di Bario. Sono stati studiati pigmenti caratterizzati da un vistoso picco gaussiano, e sono i seguenti (il numero d'elenco è quello utilizzato per l'identificazione rapida dei pigmenti nei grafici):

6. Verde di Cromo
8. Violetto di Cobalto
9. Verde oltremare
10. Verde oltremare
11. Azzurrite
12. Azzurro oltremare artificiale
13. Lapislazzuli
14. Terra verde
15. Malachite

Alcuni di questi pigmenti sono anche caratterizzati da una spalla sigmoidale (in particolare violetto e verdi). Sono stati studiati quindi anche dei casi misti in cui compaiono entrambi i casi di picco gaussiano e spalla sigmoidale. Questi casi misti hanno una sistematicità che non ne permette la completa assimilazione ad una categoria piuttosto che all'altra. Ne rimandiamo la discussione al capitolo successivo.

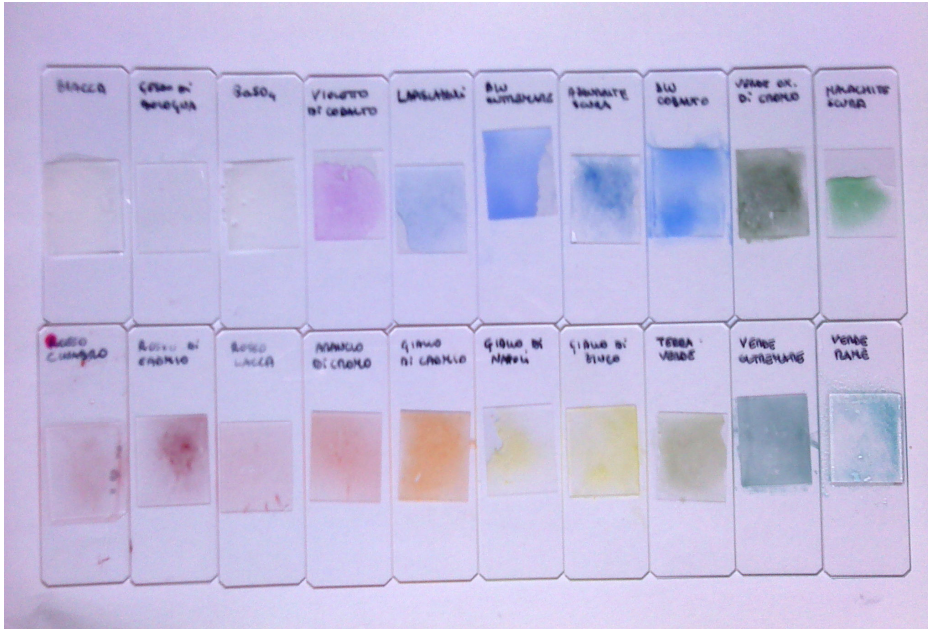


Fig.6.10 – Pigmenti studiati attraverso fit gaussiano e sigmoideale in sospensione in olio su vetrino per lo studio granulometrico al microscopio.

## CAPITOLO 7

# STUDIO DI MESCOLANZE IN POLVERE DI PIGMENTI CON BIANCO

Nei capitoli precedenti sono stati illustrati alcuni studi preliminari riguardanti la tecnica della spettrofotometria in riflettanza. Questi studi sono stati realizzati in prospettiva di una applicazione al caso specifico di pigmenti pittorici stesi in strati coprenti e con possibilità di diverse mescolanze con pigmenti bianchi al fine di cambiare il colore dello strato pittorico secondo tecniche pittoriche semplificate ma non molto distanti da quelle applicate con molta maestria dai pittori dei secoli XV-XVIII. In particolare possiamo riconoscere le ipotesi in base a cui si è predisposta una tecnica per lo studio colorimetrico, per la forma spettrale attraverso fit sigmoideale e fit gaussiano e per la determinazione dei coefficienti di scattering ed assorbimento della teoria di Kubelka-Munk nella realizzazione di dipinti su tela a colori puri o a semplici mescolanze con bianco.

Queste modellizzazioni possono ora essere applicate su larga scala ad un gruppo di campioni realizzati con pigmenti storicamente rappresentativi tra quelli illustrati nel capitolo 2, ma che abbiano anche le caratteristiche di picchi e spalle sigmoideali analizzate secondo la tecnica mostrata nel capitolo 6. Lo studio colorimetrico non ha particolari limitazioni riguardo le caratteristiche spettrali del pigmento analizzato, ed infatti può essere applicato in generale a tutti i campioni selezionati. [38] [39]

In questo modo si può realizzare un data base di schede di campioni rappresentativi delle quali è possibile effettuare uno studio comparativo alla ricerca di connotati caratteristici o di comportamenti affini dei campioni pittorici. Le schede elaborate sono raccolte in Appendice A e sono costituite dai risultati delle osservazioni ed elaborazioni proposte precedentemente a partire dall'osservazione macroscopica allo studio dei parametri dei fit gaussiani o

sigmoidali, a seconda del profilo dello spettro di riflettanza. Per ciascun pigmento è stata studiata la polvere secca e le sue diverse mescolanze in peso con il bianco di riferimento secondo la CIE: la polvere di Solfato di Bario  $\text{BaSO}_4$  (la stessa utilizzata, compattata, come campione standard di calibrazione delle misure spettrofotometriche).

La scelta di studiare i campioni in polvere è stata fatta per ovviare a possibili cambiamenti di indici di rifrazione dovuti alla presenza di un legante, che sia olio o tempera, ed alla presenza di una vernice. In questo modo, per garantire una regolarità della superficie del campione, sono stati realizzati appositi campioni porta-pigmento costituiti da una base in plexiglass con un incavo circolare di diametro di 2 cm e profondità 2 mm. Queste caratteristiche permettono, una volta riempito l'incavo, di avere uno spessore coprente (il potere coprente può anche essere verificato attraverso una misura in trasmittanza delle lunghezze d'onda per le quali è appurata la trasparenza del plexiglass: se in trasmittanza non si osserva alcun segnale si è certi che il campione ha spessore superiore all'*hiding thickness*). La scelta della superficie circolare è dettata dalla facilità di realizzazione al tornio ed alla maggior facilità di pulitura del campione con la conseguente possibilità di riutilizzo per campioni successivi senza contaminazioni tra campioni differenti. Una superficie sufficientemente grande permette di poter osservare differenti parti e così verificare l'omogeneità cromatica della superficie, requisito necessario per le mescolanze di pigmenti.

Il campione disposto nell'incavo del porta campione viene compattato in modo da ottenere una superficie piana, omogenea ed a filo con il bordo del portacampione. La sonda composta dalla fibra ottica poggia in parte sul campione ed in parte sul supporto portacampione, e quindi è garantita per tutti i campioni la stessa identica geometria di misurazione. Una volta misurata con bilancia ad alta precisione le due quantità di poveri, queste vengono mescolate a secco con una spatola in un apposito contenitore. La differenza di densità e di elettrostaticità delle polveri può portare ad una mescolanza non omogenea o molto falsata. Per i pigmenti minerali si verifica frequentemente che le piccole particelle di bianco di bario vadano ad avvolgere totalmente le particelle colorate, che sono solitamente più grandi, nascondendone completamente il colore. Per ovviare a questo problema è stato necessario durante l'inserimento nel porta campione, agire per compressione sui singoli grumi così da ristabilire l'equilibrio cromatico come da rapporti delle quantità in massa.

I rapporti scelti sono stati i seguenti:

- pigmento puro
- una parte in massa di pigmento e ugual parte di bianco (in sintesi chiamata 1:1 oppure 1 a 1)
- una parte in massa di pigmento e due di bianco (1:2)
- una parte in massa di pigmento per 5 di bianco (1:5)
- una parte in massa di pigmento per 10 di bianco (1:10)
- una parte in massa di pigmento per 50 di bianco (1:50)

Per ciascuno di questi campioni e per gli stessi realizzati con diversi pigmenti puri sono stati riportati nelle schede dell'appendice A che seguono le seguenti informazioni:

- a. Fotografia del campione nelle diverse mescolanze e con riferimento della polvere di solfato di Bario
- b. Fotografia di un ingrandimento al microscopio ottico del campione per la determinazione dell'ordine di grandezza della dimensione media delle particelle, della loro forma e del loro stato di agglomerazione.
- c. Sintesi degli spettri di riflettanza delle diverse mescolanze con bianco nel range di miglio precisione dell'abbinamento spettrofotometro-sorgente: 380nm-1000nm. Questa permette di valutare qualitativamente il cambiamento sistematico dello spettro di riflettanza con l'aggiunta di bianco nella miscela.
- d. Sintesi dei dati di fit gaussiano oppure sigmoidale (in alcuni casi entrambi) come presentati nel capitolo 6. non sono state riportate le figure relative ai singoli fit per una questione di sintesi. Queste sono presentate nel capitolo successivo per i campioni realizzati con medium oleoso.
- e. Caratterizzazione colorimetrica secondo il percorso evidenziato nel capitolo 4, determinata attraverso i dati spettrali misurati con l'apparato in uso e determinati attraverso l'uso del colorimetro normato. Di questi è stato evidenziato il valore E di distanza dall'origine dello spazio colorimetrico CIEL\*a\*b\* con scostamento tra i valori ottenuti con le due diverse strumentazioni.
- f. Rappresentazione grafica dei dati colorimetrici al fine di rendere evidente l'andamento regolare in funzione della quantità di bianco presente nella miscela, ed il conseguente cambio del grado di saturazione del colore.

## 7.1 Comparazione dei risultati colorimetrici

La rappresentazione grafica delle coordinate colorimetriche nello spazio CIE<sub>xy</sub> rende molto evidente un comportamento comune a tutti i pigmenti nella mescolanza con il pigmento bianco. Il pigmento puro ha maggior "purezza" dal punto di vista cromatico, ovvero ha una posizione nello spazio CIE<sub>xy</sub> più vicino alla linea dei colori spettrali (la curva in grassetto di fig.7.1). Non si tratta ovviamente di colori spettrali in quanto, come mostrato dagli stessi spettri di riflettanza, non sono caratterizzati da una sola lunghezza d'onda riflessa, e per tal motivo non sono posizionati sul bordo stesso, ma più vicino al centro acromo. La diluizione del pigmento puro con del bianco sposta la posizione del punto più vicino al centro acromo, in dipendenza della quantità di bianco presente nella miscela. Le diverse diluizioni di pigmento con quantità di bianco sono

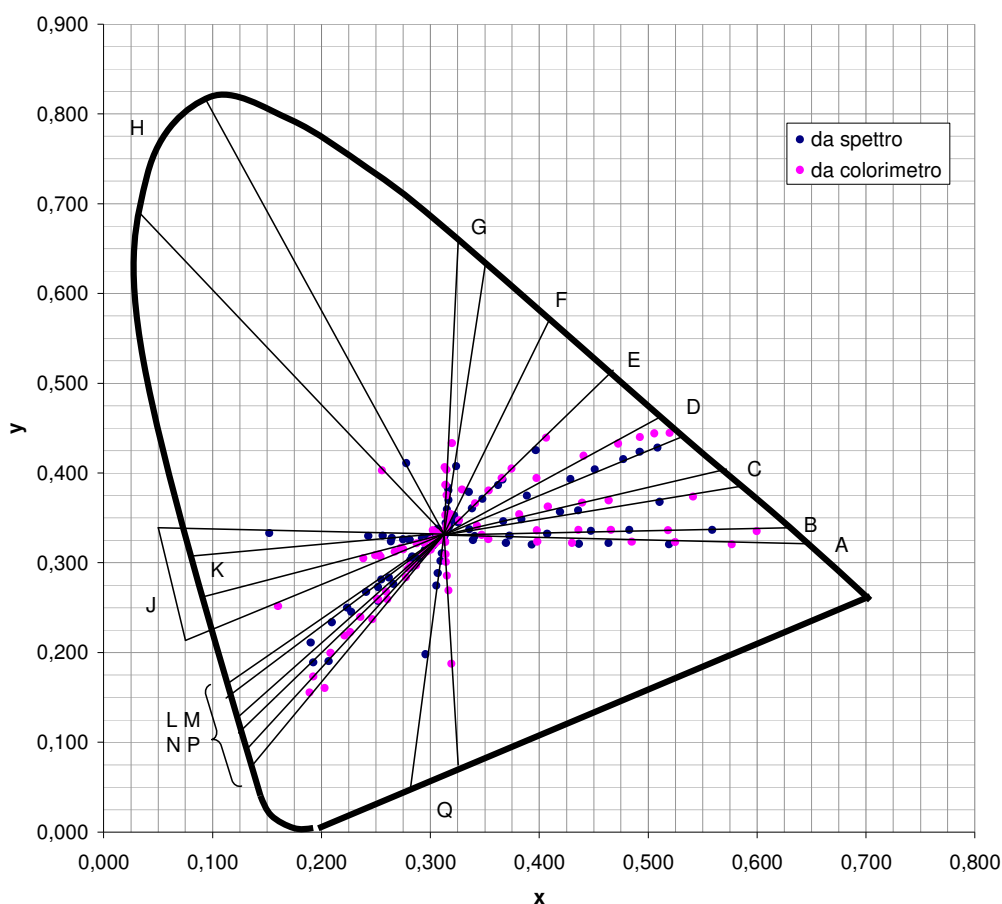
rappresentate da punti che nello spazio  $xy$  sono posizionati sullo stesso segmento. Questo segmento collega il centro acromo al punto del bordo spettrale che individua la lunghezza d'onda "dominante" caratteristica del pigmento puro. I punti che appartengono alla stessa linea rappresentano colori di ugual tinta ma diversa saturazione, essendo l'estremo sul bordo quello completamente saturo (ossia colorato) mentre quello nel centro completamente privo di saturazione (in quanto perde completamente le sue caratteristiche di croma in favore di una tinta non cromatica sia essa il bianco del nostro caso, che una qualsiasi gradazione di grigio, fino al nero).

Quindi ogni segmento va ad identificare un particolare tipo di pigmento. In realtà tra i pigmenti selezionati l'identificazione non è completamente sicura, in quanto i dati ottenuti con colorimetro sono situati su segmenti con inclinazioni leggermente differenti rispetto a quelli ottenuti analiticamente a partire dallo spettro di riflettanza. Questo scostamento è particolarmente visibile per i pigmenti di tinta blu e verde, per i quali i dati ottenuti non rispettano, per i due metodi, lo stesso ordine, accavallandosi. Al contrario i pigmenti gialli sono caratterizzati da un ottimo accordo tra i risultati ottenuti con i due diversi metodi. Possiamo così concludere che l'errore strumentale non permette attraverso l'analisi colorimetrica una univoca definizione del pigmento. E' possibile una comparazione: ad esempio riconoscere se due colori differenti sono composti dallo stesso pigmento con diverse quantità di bianco (una situazione ben verificabile nella realtà pittorica nell'uso dello sfumato o del chiaroscuro). Altresì è possibile riconoscere due diversi pigmenti solamente per comparazione diretta dei risultati colorimetrici ottenuti contestualmente con lo stesso metodo di misura, e non da confronto con un database. La possibilità di distinzione è tanto più alta quanto più alta è la saturazione del colore e quindi tanto più i punti del grafico  $xy$  sono lontano dal centro acromo. La trasformazione non lineare che porta alle coordinate dello spazio CIEL\*a\*b\* fa perdere questo ordine, per cui non è più facilmente distinguibile il grado di saturazione di un pigmento rispetto agli altri. Tuttavia in questo spazio risulta più facile la distinzione cromatica tra pigmenti verdi e i pigmenti blu.

## **7.2 Calibrazione del metodo di misure colorimetriche con spettrometro a sonda periferica**

E' possibile quantificare le differenze tra i due sistemi di misura nello spazio CIEL\*a\*b\*. Coinvolgendo tutti i dati si può cercare la relazione di correlazione per ciascuna delle tre variabili, così come eseguito negli ultimi tre grafici di figura 7.36.





**A – Rosso di Cadmio**  
**B – Rosso Lacca**  
**C – Arancio di Cromo**  
**D – Giallo di Cadmio**  
**E – Giallo Napoli**  
**F – Terra verde**  
**G – Verde di Cromo**  
**H – Malachite**

**J – Verde oltremare**  
**K – Verderame**  
**L – Blu di Cobalto**  
**M – Lapislazzuli naturale**  
**N – Blu di oltremare artificiale**  
**P – Azzurrite**  
**Q – Violetto di Cobalto**

Fig. 7.1- Sintesi dei dati colorimetrici ottenuti per tutti i campioni riportati nell'appendice A nel piano CIE1931. Sono evidenti le disposizioni di colori della stessa tinta lungo lo stesso segmento congiungente il centro acromo con la lunghezza d'onda dominante caratteristica del pigmento.

Ciascun punto ha in ascissa una delle coordinate colorimetriche ottenuta attraverso il metodo indiretto con spettrofotometro, e in ordinata la stessa ottenuta con colorimetro. Si ottiene così per ciascuna di queste la relazione di conversione da un sistema all'altro e si scopre così che la correlazione è lineare, con un ottimo coefficiente di correlazione  $r$  soprattutto per le coordinate  $b^*$  e  $L^*$ .

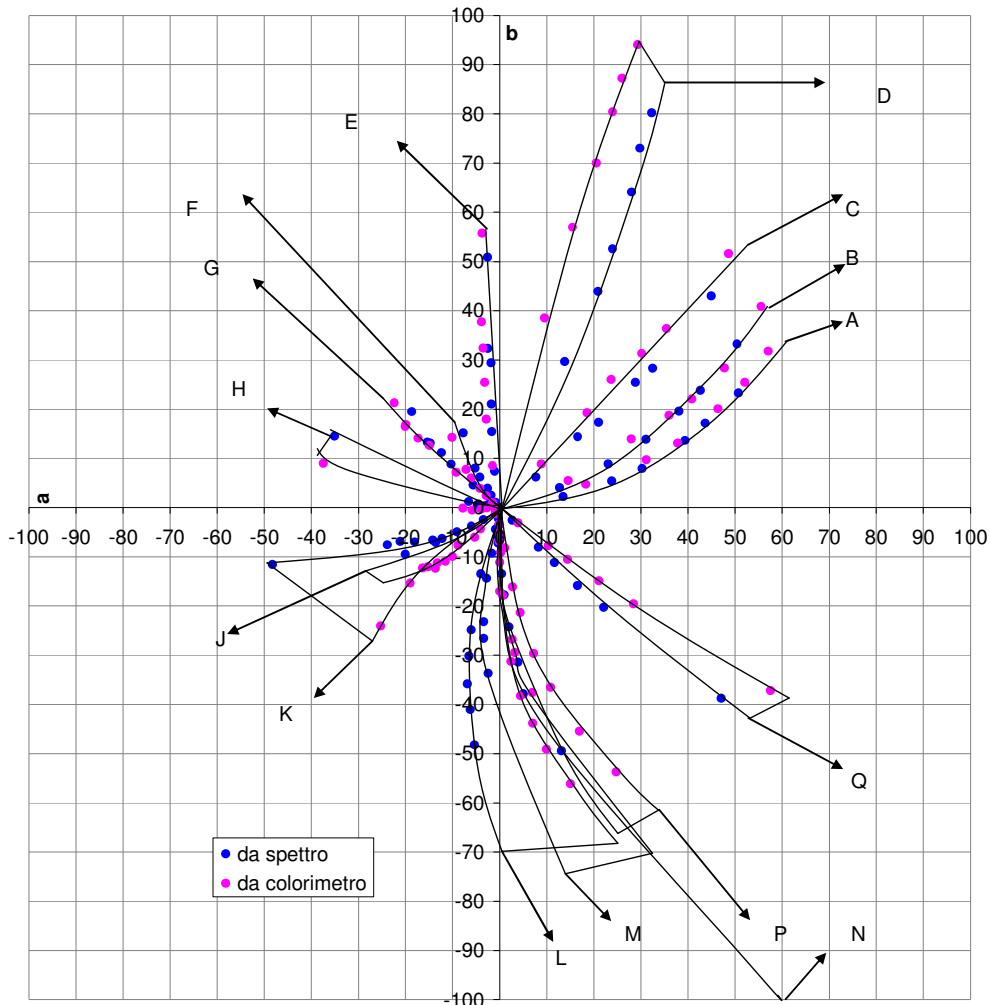


Fig. 7.2- Sintesi dei dati colorimetrici ottenuti per tutti i campioni riportati nell'appendice A nel piano CIEL\*a\*b\*. Vale la legenda di fig. 7.1.

La determinazione della bontà della correlazione permette quindi di trasformare entro un piccolo errore i dati ottenuti con uno dei due metodi nel verosimile valore che si sarebbe ottenuto con l'altro, e ciò consente di poter effettuare un confronto anche tra dati ottenuti con i due diversi metodi. Essendo questa correlazione ben definita e lineare, l'incongruenza che si è osservata tra i dati ottenuti con i due diversi metodi in realtà non è un errore sperimentale dovuto alla poca bontà di uno dei due metodi, ma una differenza di taratura dei due apparati. Si tratta dunque di ipotizzare quale tra i due sia il più preciso ed efficiente. Probabilmente il

colorimetro normato data la compattezza dello strumento è meno soggetto ad errori sistematici dovuti alla geometria coassiale usata nella tecnica indiretta che usa le sonde periferiche con spettrofotometro e successivo prodotto di convoluzione dei risultati. Tuttavia questa seconda opzione è la più maneggevole e permette misure di campioni non misurabili con il colorimetro normato.

In questo senso allora le rette di calibrazione riportate in fig. 7.3 diventano fondamentali per ottenere a partire dall'apparato di misura con sonde periferiche i valori colorimetrici corretti. A sostegno di queste curve di calibrazione c'è la relazione tra una grande quantità di campioni (66 campioni tra colori puri e loro diluizioni) rappresentativi di una gran parte dello spazio colorimetrico.

I primi due grafici di calibrazione riportati in figura si riferiscono alle variabili croma  $c$  ed angolo di tinta  $h$  ottenute nel capitolo 4 a partire dallo spazio colorimetrico  $CIE L^*a^*b^*$ , particolarmente utili, come vedremo nel paragrafo successivo, per un interessante confronto tra i diversi pigmenti. Anche queste mostrano una ottima correlazione tra i dati ottenuti con i due diversi metodi.

### 7.3 Relazioni tra valori colorimetrici e parametri da fit degli spettri

La ricerca del collegamento tra valori colorimetrici e caratteristiche dello spettro si basa essenzialmente sulla scelta di una grandezza caratteristica dal punto di vista colorimetrico e di una grandezza rappresentativa dello spettro. Poiché dal punto di vista colorimetrico si valuta l'apparenza del colore nel caso di spettri dal comportamento a spalla sarà indicativa la lunghezza d'onda a cui avviene la salita. In particolare il fit sigmoidale fornisce la lunghezza d'onda del punto di flesso della sigmoide, indicata già nel capitolo 6 con la lettera  $g$ . Nel caso di fit gaussiano la lunghezza d'onda più caratteristica è quella del picco gaussiano, indicata con  $x_0$ .

Il parametro colorimetrico più rappresentativo è stato già presentato nel paragrafo precedente: le diverse mescolanze con il bianco sono caratterizzate da una tinta simile, e diverse saturazioni. Piuttosto che scegliere le semplici variabili  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  dello spazio CIE1976 allora è opportuno scegliere l'angolo di tinta  $h$  e la croma  $c$ .

Le fig. 7.4 mostrano i risultati ottenuti per i pigmenti analizzati. È molto interessante notare che i punti relativi a mescolanze con lo stesso pigmento di base sono tra loro ben raggruppati e distinguibili dai gruppi ottenuti con gli altri pigmenti e si dispongono lungo una retta con chiara correlazione tra salita del picco ed impressione di colore. Ciò accade perché l'occhio umano è poco sensibile alle lunghezze d'onda del rosso, e sia i pigmenti gialli che arancioni dopo la salita a spalla rimangono con una alta riflettanza, non percepita dall'occhio.

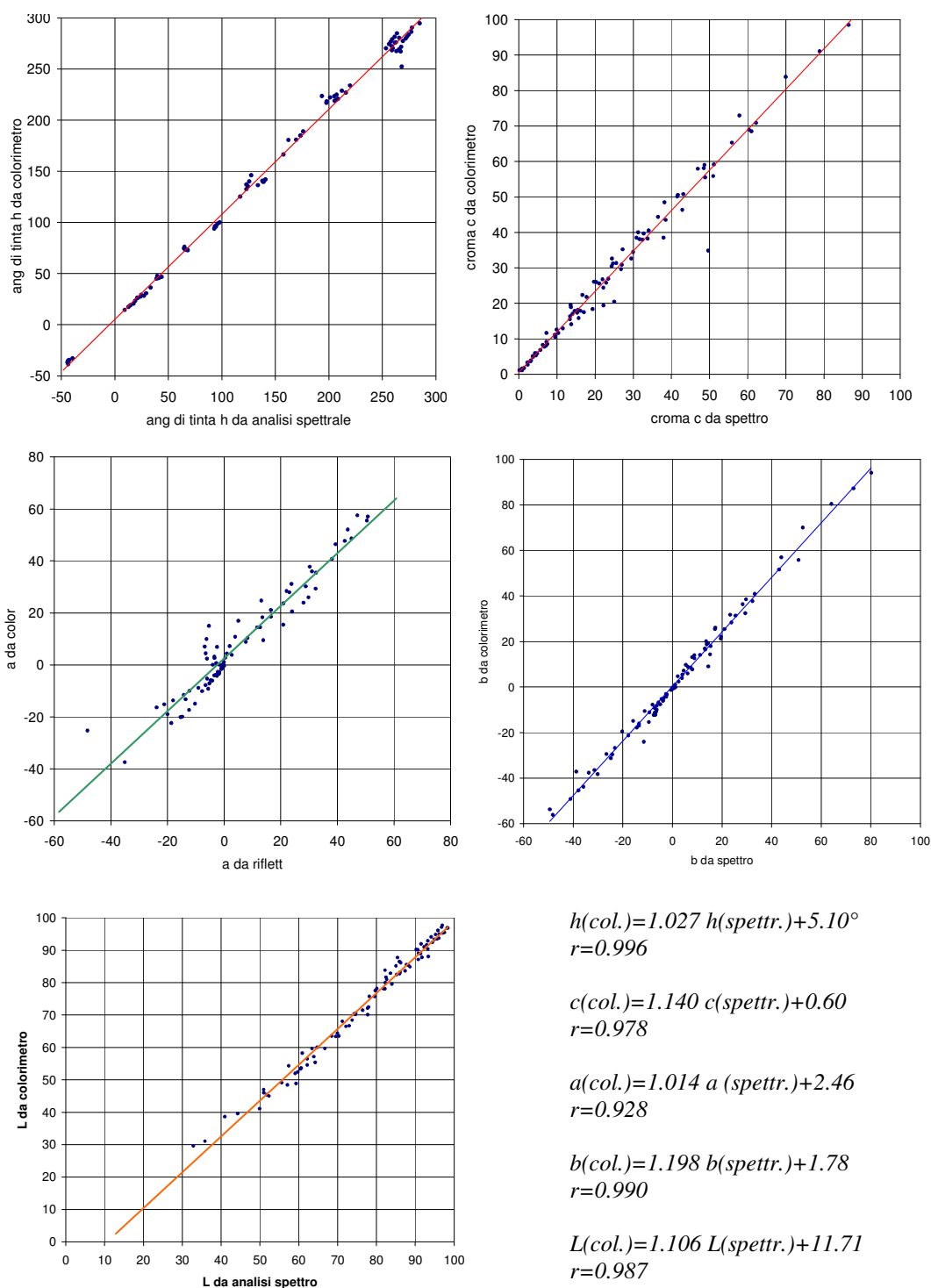


Fig. 7.3 – Correlazioni tra i dati colorimetrici ottenuti con i due differenti metodi di misura colorimetrica: diretto con colorimetro normato (col.) e indiretto attraverso convoluzione dei dati spettrofotometrici come da cap.4.

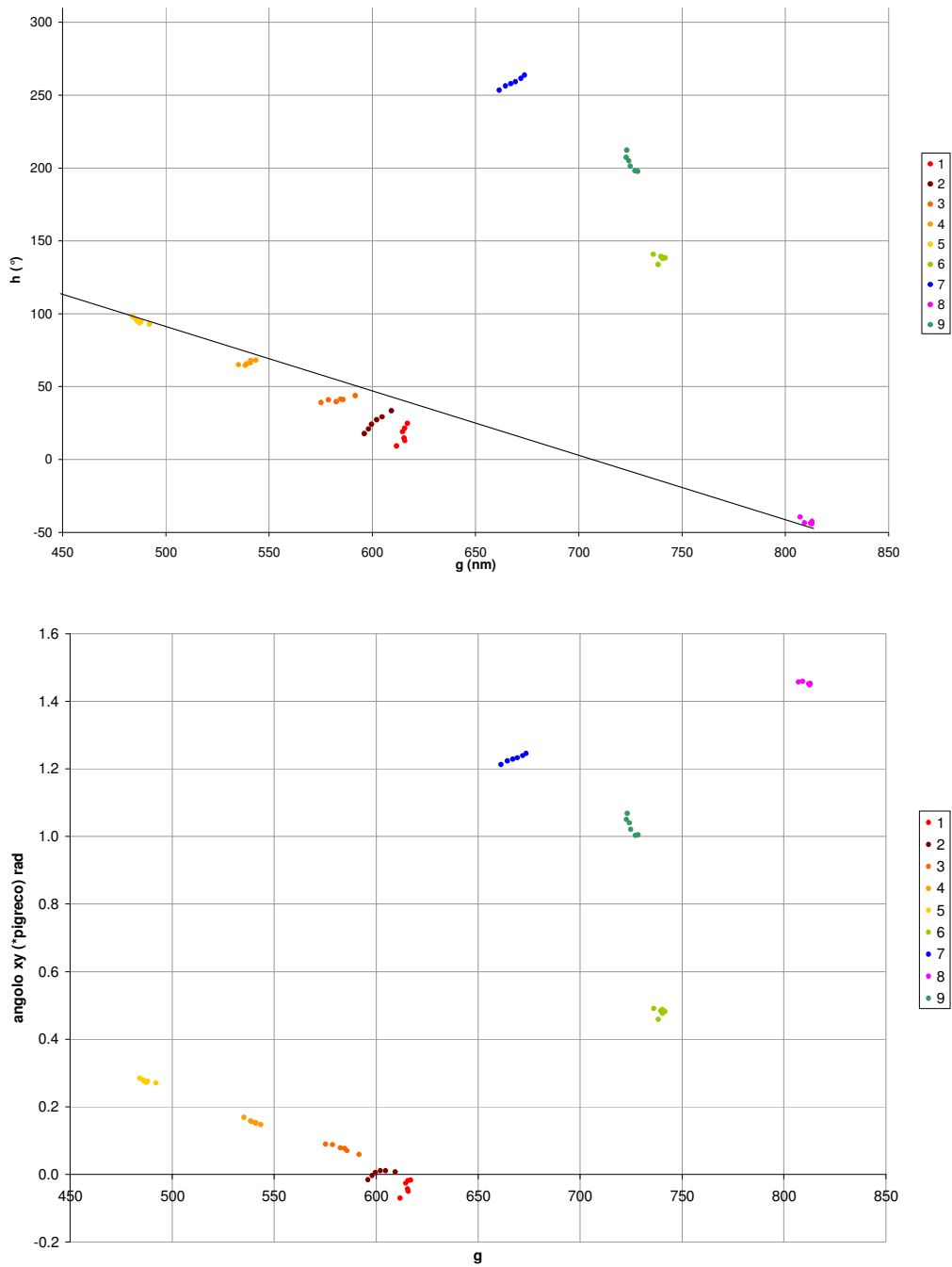


Fig.7.4 – (sopra) Correlazione tra angolo di tinta nello spazio colorimetrico CIEL\*a\*b\* e la lunghezza d'onda del punto di flesso del fit sigmoideale  $g$  per i pigmenti caratterizzati da spalla sigmoideale. In legenda il numero si riferisce all'elenco del paragrafo 6.4, nonché al pigmento analizzato in questo capitolo con lo stesso numero di paragrafo. I colori dei punti rappresentano indicativamente il colore del pigmento. I pigmenti blu e verdi hanno nella banda del visibile anche un picco di tipo gaussiano. (sotto) Correlazione tra l'angolo rispetto all'orizzontale passante per il centro acro monello spazio CIE $xy$  ed il flesso  $g$ .

Questo comportamento accomuna tinte gialle, arancioni e rosse. Ciò non accade invece per i pigmenti blu e verdi: questi, anche se caratterizzati in una nella regione 600-800 nm da una spalla sono anche caratterizzati da un picco gaussiano per le lunghezze d'onda di essi caratteristiche, ed è questo picco, anche se di riflettanza inferiore al valore superiore della spalla, a caratterizzare dal punto di vista colorimetrico il pigmento. Per tale ragione questi campioni non rispettano la correlazione dei gialli e dei rossi.

La fig. 7.5 invece mostra come la croma, ossia la distanza dall'origine nello spazio CIEa\*b\* vada diminuendo con l'aumento della quantità di bianco, e contestualmente si può osservare uno shift verso le lunghezze d'onda più piccole del punto di flesso della spalla. Questo comportamento rimanda alla problematica già esposta nell'introduzione al capitolo 6 riguardo lo shift degli spettri con la diluizione del pigmento con pigmento bianco, ma la studieremo meglio nel paragrafo successivo.

Infine è possibile evidenziare anche una relazione sistematica tra la posizione dei picchi gaussiani dei pigmenti blu-verdi e il loro angolo di tinta colorimetrico. In questo caso non si hanno eccezioni come per rossi e arancio, in quanto tutti i pigmenti con un picco ben riconoscibile nel visibile sono anche caratterizzati da una spalla nella regione del rosso-IR dove l'occhio è poco sensibile (e quindi non è causa di apprezzabili variazioni colorimetriche).

#### **7.4 Studio comparativo dei fit sigmoidali degli spettri di riflettanza**

La scelta di eseguire i fit sulle parti più caratteristiche dello spettro dei pigmenti consente di effettuare un confronto tra i parametri relativi a pigmenti diversi ed anche una analisi delle variazioni dello spettro dovute alla differente presenza di bianco di bario.

Un primo studio che permette di verificare la correttezza del modello mette in relazione, nel caso del fit sigmoidale, i parametri indicati con  $f$  e con  $a$ , ossia l'offset di partenza della sigmoide, il suo estremo inferiore prima della salita, e l'altezza della salita. La loro somma rappresenta il massimo dello spettro di riflettanza nella regione del fit, che è vincolato essere inferiore al 100%. Per tale ragione il grafico che mette in relazione i due parametri deve essere nella regione limitata tra gli assi  $a$  ed  $f$  e la retta  $a=100-f$ . In questo modo si verifica analiticamente che gli spettri di riflettanza non hanno superato la soglia del 100%, caratteristica del bianco di riferimento, ossia quello di bario. Una ulteriore informazione si può ricavare dall'andamento dei dati per ciascun pigmento in funzione della quantità di bianco presente nella miscela. Riferendoci al grafico di fig.7.7 i dati relativi allo stesso pigmento sono collegati da una linea tratteggiata.

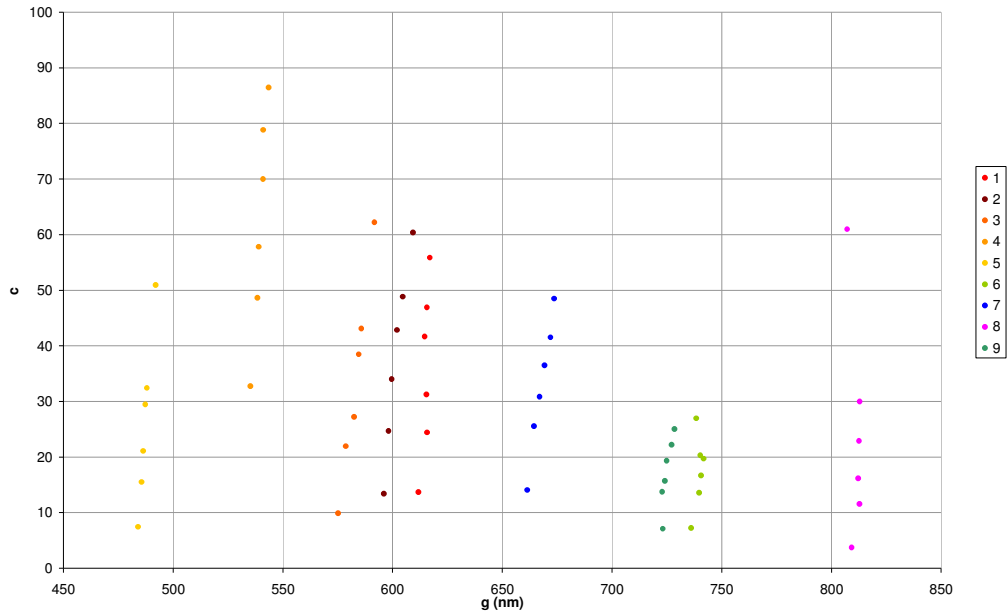


Fig. 7.5 – Correlazione tra cromia e punto di flesso della spalla sigmoideale.

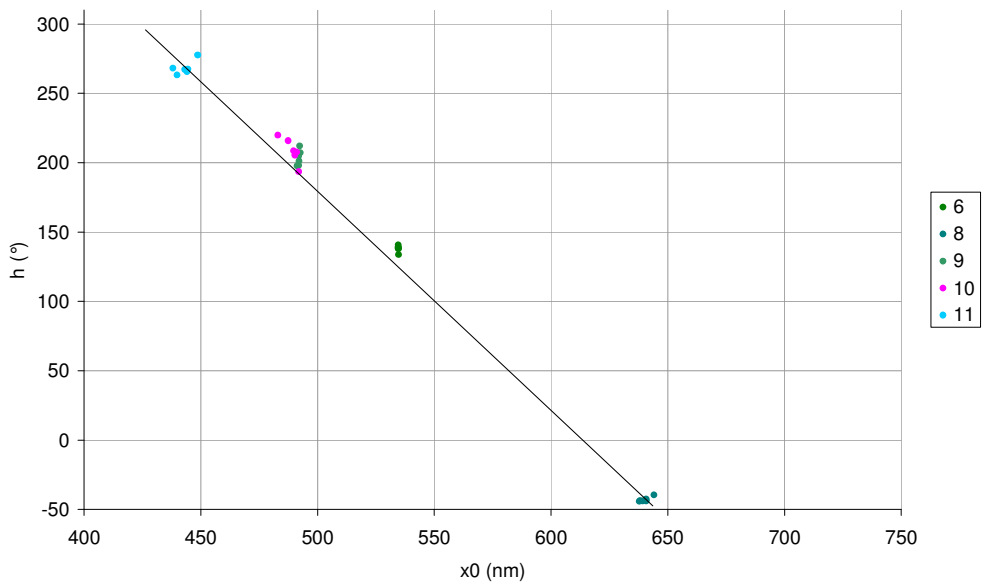


Fig. 7.6 – Correlazione tra angolo di tinta  $h$  e lunghezza d'onda del picco gaussiano caratteristico dei pigmenti blu, verdi e violetti. I numeri in legenda si riferiscono all'elenco di paragrafo 6.5, o si pigmenti analizzati negli stessi numeri di paragrafo di questo capitolo.

Tutti i valori rappresentati rispettano la relazione di chiusura tra  $f$  ed  $a$ , ma seguono due andamenti diversi: i pigmenti gialli e rossi hanno un andamento rettilineo, mentre i blu, verdi e violetti un andamento non lineare, ma sempre monotono. Questo differente comportamento è presto spiegato: mentre i colori rossi e gialli hanno un massimo di riflettanza molto vicino al 100%, le tinte blu e verdi hanno una spalla che si mantiene più bassa. Poiché le miscele comportano uno spettro intermedio tra quello dei due pigmenti puri che le compongono (il pigmento colorato ed il bianco), nel caso in cui lo spettro del pigmento puro abbia un valore asintotico superiore della sigmoide molto vicino al 100%, anche i valori intermedi delle miscele avranno un valore simile. Invece per blu e verdi lo spettro ha un valore asintotico superiore di sigmoide più basso, per cui i valori intermedi delle miscele hanno un margine di shift verso l'alto notevole.

Risulta così intuitivo riconoscere tra i punti collegati dal tratteggio quali sono quelli riferiti ai pigmenti puri e quali alle mescolanze: infatti i primi sono luellio che hanno valore di ampiezza di salita a più alto mentre aumentando il bianco il dislivello effettuato dalla sigmoide diminuisce: infatti mentre la parte inferiore della sigmoide subisce un grande shift verso l'alto la parte superiore necessariamente è caratterizzata da uno shift minore. Quindi nelle serie in fig.7.40 i pigmenti puri sono quelli con più a sinistra mentre aumentando la percentuale di bianco nella miscela si descrive la linea tratteggiata verso destra. È interessante notare la non linearità dell'aumento del parametro  $a$  in funzione della diminuzione del parametro  $f$ .

La rappresentazione dei dati in funzione della lunghezza d'onda del punto di flesso della sigmoide invece permette una valutazione quantitativa di quello che in lavori precedenti è stato definito "red-shift" o "blu-shift", ossia un apprezzabile spostamento dello spettro di riflettanza verso destra o verso sinistra al variare della quantità di bianco presente nella miscela. Infatti seguendo il modello di Kubelka-Munk non è prevedibile nessuno spostamento della sigmoide, per cui si potrebbe credere che quello rilevato in lavori precedenti sia in realtà un fraintendimento, come già segnalato nell'introduzione del capitolo 6. Il cambio della forma del profilo della sigmoide con l'aumentare della quantità di bianco presente nella miscela dovrebbe comportare solamente una diminuzione del gap  $a$  con conseguente cambio del valore di larghezza, ma senza nessuno shift del punto di flesso. Se si rappresentano i valori dei flessi di sigmoide relativi alla stessa serie i campioni in diverse mescolanze con bianco con dei valori dello stesso fit che permettano una semplice distinzione dei diversi punti, come ad esempio il parametro  $a$  o il parametro  $f$ , allora appare evidente che un comportamento sistematico si verifica, ed è quantitativamente ben misurato (non si ricorre a metodi grafici o di derivate che comportano alti errori, ma ad un fit su una serie di dati superiore ai 20-30). Infatti i parametri  $f$  ed  $a$  cambiano sistematicamente e in modo vistoso con la proporzione di bianco nella miscela (il parametro  $f$  aumenta con l'aumentare del bianco e viceversa il parametro  $a$  diminuisce) e quindi sono un ottimo indicatore della quantità di bianco presente nella miscela. I grafici 7.8 e



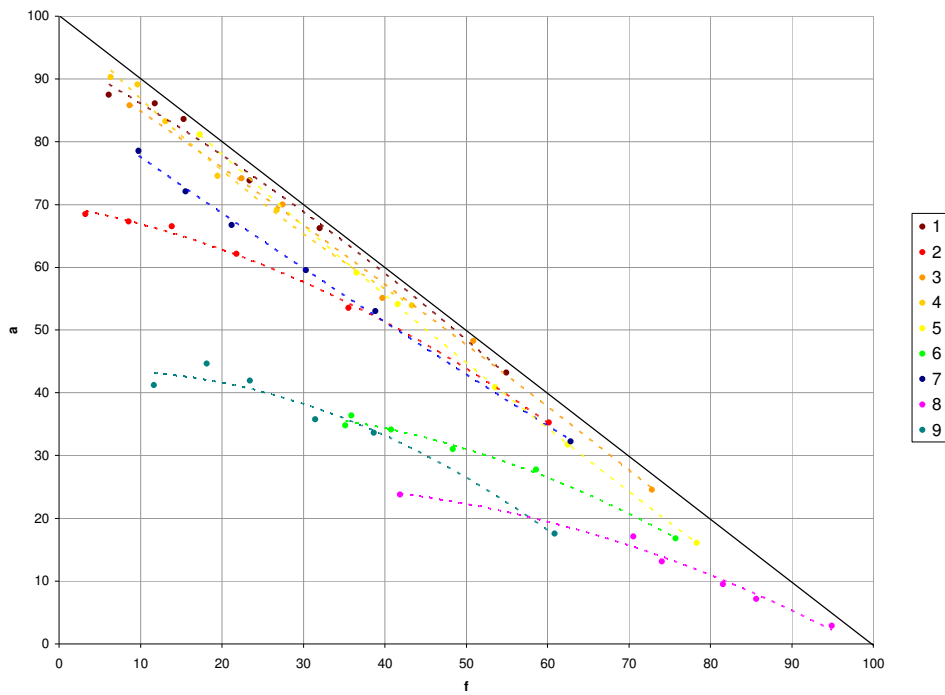
7.9 illustrano questo studio sistematico. Nel primo è messa in evidenza come le serie di misure, nonostante lo shift sulle lunghezze d'onda, siano tra loro ben distinguibili per cui i valori di  $g$  di una serie non si sovrappongono mai a quelle delle altre, anche se è una questione certamente di casualità della scelta dei pigmenti. Evidentemente altri pigmenti possono essere caratterizzati da dati che vanno a sovrapporsi a quelli presentati in questa figura. Lo shift sulle lunghezze d'onda è evidente in quanto i punti relativi allo stesso pigmento non vanno a disporsi lungo una retta verticale, ma su una retta obliqua. Nella figura 7.10 è anche riportato uno studio di fit di queste rette, per cui appare evidente una buona relazione di correlazione che mostra per tutti i pigmenti un comportamento assimilabile al "blu shift", ossia all'aumentare della quantità di bianco presente nella miscela, si assiste ad uno spostamento del punto di flesso verso lunghezze d'onda di poco inferiori.

Questo comportamento è analogo per tutti i pigmenti analizzati, tanto che i coefficienti angolari delle rette di interpolazione sono simili (con un valore medio di  $-4,9$ ). Per interpolazione ed estrapolazione sarebbe quindi prevedibile dato uno spettro di riflettanza di un pigmento misto con bianco riconoscere dalla posizione occupata in questo grafico il tipo di pigmento e in modo quasi quantitativo la quantità di bianco presente nella miscela.

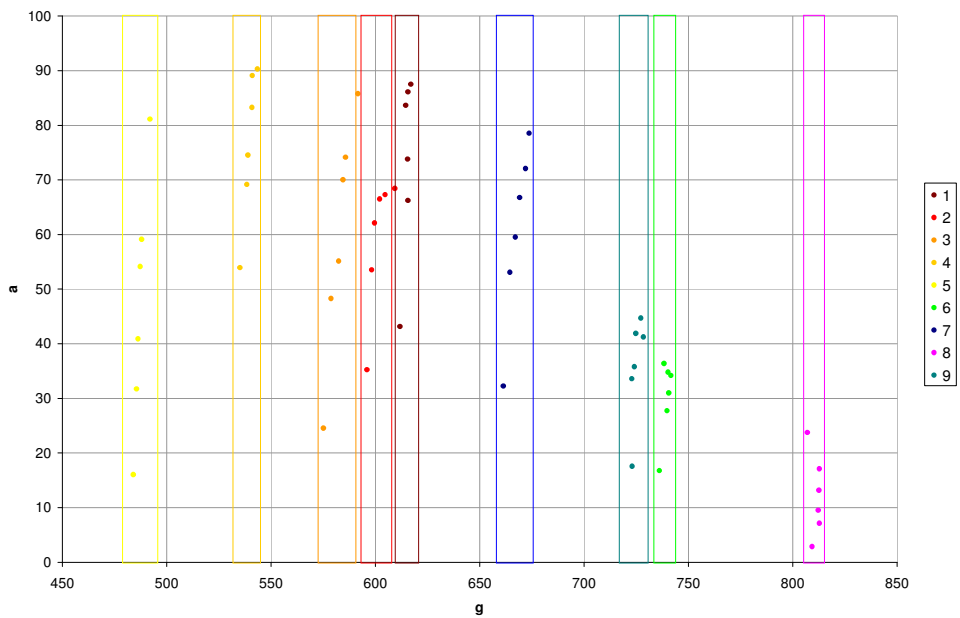
Il modo più efficace per riconoscere il tipo di pigmento colorato in una miscela con bianco a partire dallo spettro è comunque mettere in relazione l'ascissa del punto di flesso della sigmoide che lo caratterizza con il parametro che ne indica la larghezza, come mostrato in fig. 7.9. Nei casi riportati è evidente che colori dalla tinta simile (come i rossi) e caratterizzati anche da una lunghezza d'onda di flesso simile, siano però ben distinguibili per la diversa larghezza della sigmoide.

### **7.5 Studio comparativo dei fit gaussiani degli spettri di riflettanza**

Lo studio comparativo dei fit gaussiani non risulta semplice ed immediato come quello dei fit sigmoidali, e ciò per due ragioni. In primo luogo le curve gaussiane sono spesso sovrapposte ad altri andamenti dello spettro che talvolta rendono dubbia la corretta interpretazione del fit, e ciò avviene soprattutto per i pigmenti di origine organica e per i violetti. Inoltre la mescolanza con bianco dei pigmenti comporta un grandissimo shift verso l'alto in quanto i pigmenti puri di colorazione blu-verde, ossia quelli caratterizzati di picchi gaussiani, hanno riflettanza generalmente molto bassa. Infatti è necessario che non riflettano le lunghezze d'onda del giallo-arancione, per le quali l'occhio umano è molto sensibile, e nel caso opposto genererebbero una sensazione di colore né azzurra né verde.



*Fig. 7.7 – Relazione tra i parametri a ed f del fit sigmoideale di cap.6 per pigmenti con spalla.*



*Fig. 7.8 – Relazione tra i parametri a e g del fit sigmoideale di cap.6 per pigmenti con spalla.*

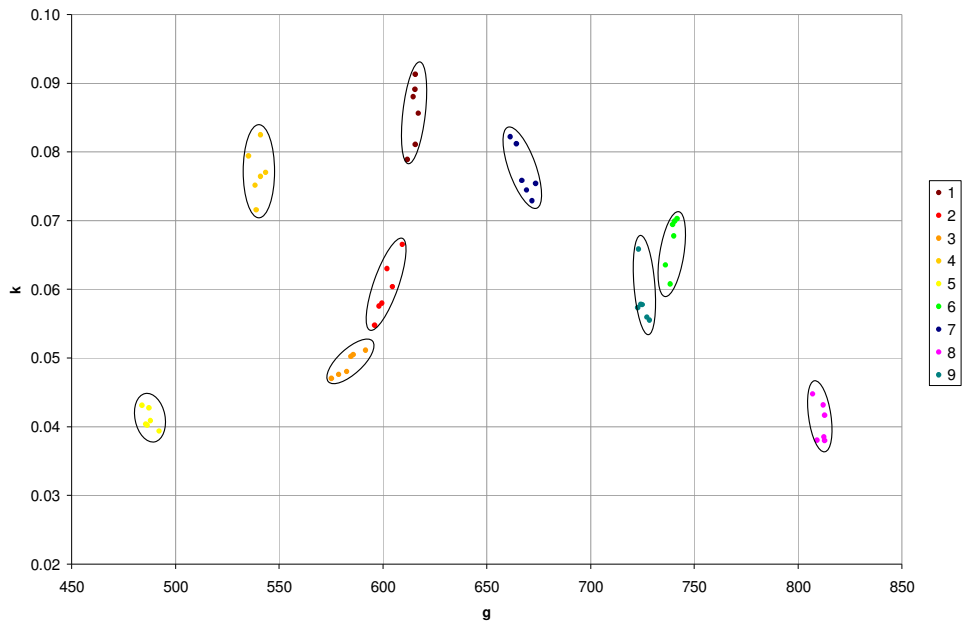


Fig. 7.9 – Relazione tra i parametri  $k$  e  $g$  del fit sigmoide di cap.6 per pigmenti con spalla.

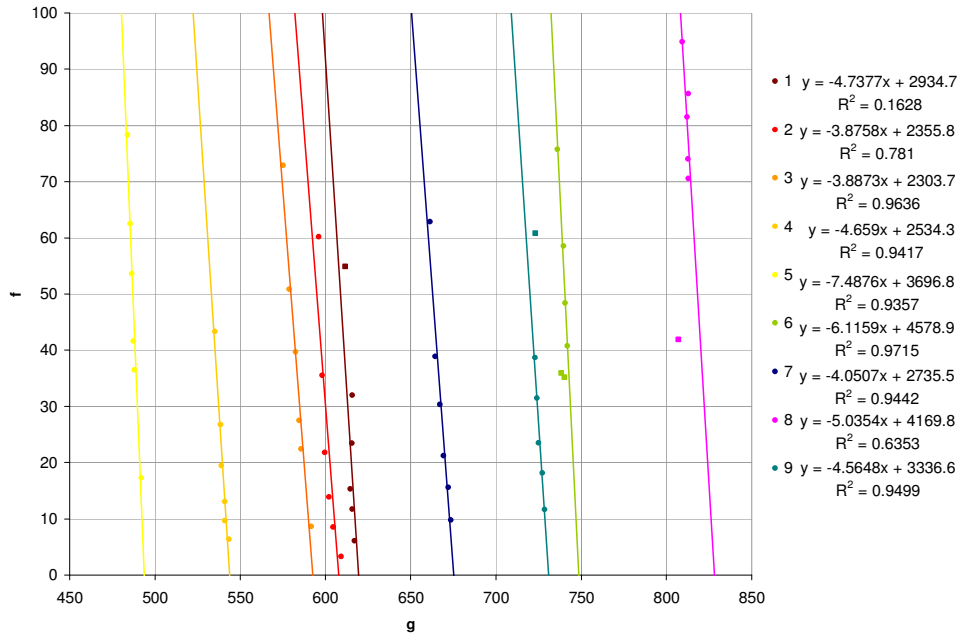


Fig. 7.10 – Relazione tra i parametri  $f$  e  $g$  del fit sigmoide di cap.6 per pigmenti con spalla con fit lineare dei punti ottenuti per diverse miscele con bianco di bario dello stesso pigmento.

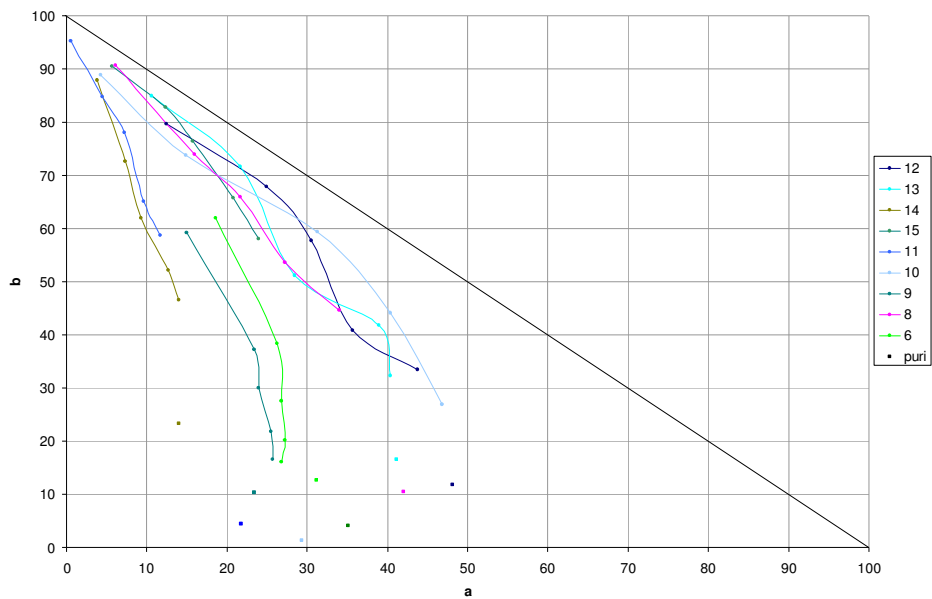


Fig. 7.11 – Relazione tra i parametri  $\sigma$  ed  $a$  del fit gaussiano di cap.6 per pigmenti con picco di riflettanza gaussiano

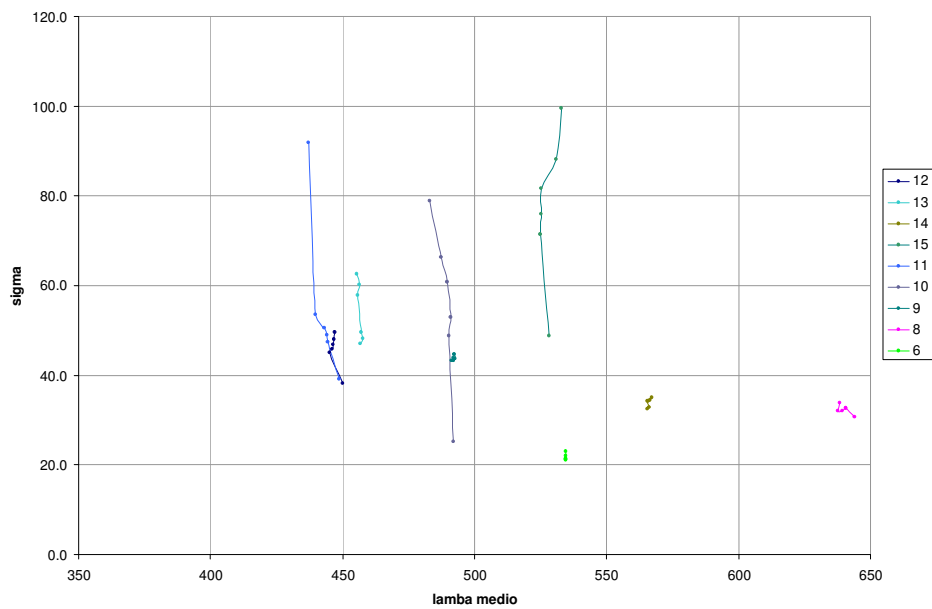


Fig. 7.45 – Relazione tra i parametri  $\sigma$  e  $\lambda$  del fit gaussiano di cap.6 per pigmenti con picco di riflettanza gaussiano

Il fatto che lo spettro di riflettanza sia molto basso per i pigmenti puri ha come conseguenza che la loro mescolanza con bianco produca uno spettro intermedio molto diverso da quello del colore pure. Lo shift verticale sulla riflettanza comporta un appiattimento del picco gaussiano, con conseguente maggiore difficoltà di trovare un fit che lo descriva con sufficiente precisione.

Anche la relazione di chiusura risulta meno netta, anche se ovviamente rispettata, come si mostra in fig.7.10. Più interessante è la relazione tra deviazione standard e lunghezza d'onda del picco, analogamente a quanto fatto con i fit sigmoidali per i parametri  $g$  e  $k$ . In questa relazione, riportata in fig.7.11 si mostrano due differenti comportamenti per i pigmenti caratterizzati da picco gaussiano. I pigmenti blu-azzurri hanno un picco molto netto che subisce con l'aumentare della quantità di bianco un progressivo aumento della deviazione standard. I pigmenti verdi e violetti invece sono caratterizzati da uno spettro meno netto e con un picco gaussiano meno chiaro. Il fit realizzato sul picco più caratteristico non muta di molto le proprie caratteristiche, poiché tutta la forma dello spettro è coinvolta in una deformazione che non permette di riconoscere con sicurezza l'offset del picco e la conseguente definizione dei parametri necessari a descrivere il profilo gaussiano tramite fit. In entrambi i casi non risulta però un notevole shift come si è potuto osservare per gli andamenti sigmoidali. [40] [41] [42] [43]



## CAPITOLO 8

# STUDIO DI STESURE AD OLIO DI PIGMENTI IN MESCOLOANZA CON BIANCO

Nel capitolo precedente sono stati presentati i risultati di analisi spettrali e colorimetriche effettuati su miscele di polveri di pigmento colorato e pigmento bianco. Dal punto di vista artistico lo studio della miscela a secco può essere assimilato al più alle condizioni dell'affresco, quando i pigmenti vengono stesi con acqua sulla superficie muraria, sennonché l'interazione con lo strato di calce o gesso che costituisce il sostegno dell'affresco può cambiare le caratteristiche ottiche e chimiche del pigmento. La tecnica pittorica in cui il legante è del tutto assente è l'acquarello: i pigmenti sono stesi diluiti in acqua, e l'evaporazione dell'acqua lascia lo strato pittorico legato al supporto senza la presenza di un medium. Ma questa tecnica si basa fundamentalmente sulla trasparenza dello strato pittorico, steso in velature che lasciano trasparire in gran parte il bianco della base su cui sono stesi. Per tale ragione non si può modellizzare in generale lo strato pittorico come uno strato di spessore infinito.

Quindi i campioni studiati precedentemente sono ottimi per studiare le variazioni di colore dovute alle miscele con bianco riducendo al massimo fattori esterni che possono ulteriormente generare delle differenze cromatiche, ma non descrivono la reale situazione che si riscontra nei dipinti della storia dell'arte. In questi è necessaria la presenza di un legante. Il più diffuso dal Rinascimento ad oggi è stato, come mostrato nel capitolo 2, l'olio di lino. Per tale ragione diventa necessario realizzare nuovi campioni che simulino maggiormente gli strati pittorici dei dipinti storici. Il medium oleoso è stato diffusissimo nei dipinti su tela con preparazione. Realizzando campioni molto spessi risulta secondaria la

preparazione in quanto superando lo spessore coprente l'informazione di riflettanza non è influenzata dal fondo.

La presenza dell'olio di lino con la sua colorazione giallastra va però a modificare, in modo secondario, la caratterizzazione cromatica dello strato pittorico. Inoltre la presenza di un medium diverso dall'aria (quindi con un proprio indice di rifrazione) va ad alterare le proprietà ottiche di scattering, come mostrato ad esempio dalla teoria di Mie. È questa la ragione per cui alcuni pigmenti usati nella tradizione medievale senza medium oleoso (ad affresco od a tempera) sono stati messi da parte nella pittura su olio. Inoltre è importante tenere conto della stabilità del pigmento nel nuovo medium sia a breve termine che, per valutazione di deterioramento col tempo, a lungo termine.

Inoltre la quantità di olio dipende dalla quantità di pigmento e dalla capacità del pigmento di assorbirlo: pigmenti organici assorbono di norma molto olio, mentre quelli ottenuti direttamente da pietre e minerali (come azzurrite o malachite, ma anche il verderame) non si amalgamano bene in olio. I pigmenti di origine sintetica hanno comportamenti variabili a seconda di ciascuno. Il bianco di bario ad esempio assorbe molto l'olio assumendo una colorazione giallastra, e analogamente accade in generale per i pigmenti bianchi. L'olio ha infatti valori di riflettanza leggermente superiori per le lunghezze d'onda centrali della regione del visibile, e come conseguenza si ha una alterazione degli spettri delle miscele dei pigmenti col bianco, in quanto più bianco è presente nella miscela e maggiore è la quantità di olio necessario per amalgamare la miscela.

La stesura è stata effettuata su tela a maglia media con spessore omogeneo di circa 1,5 mm (garantito tenendo come riferimento per tutti i pigmenti lo stesso numero di strati di nastro adesivo sovrapposti. Una volta impastata e resa omogenea la miscela, questa è stata stesa sulla tela con una spatola. I pigmenti analizzati sono quelli già studiati nel capitolo precedente con l'aggiunta di altri sei di interesse storico. (vedi fig.8.1 e fig. 8.2).

I pigmenti selezionati sono quelli anticipati nel capitolo 6, quindi con caratteristici picchi gaussiani o spalle sigmoidali. Un grande vantaggio di realizzare campioni molto prossimi a quelli dei dipinti dell'arte è che i risultati ottenuti, anche se più difficilmente modellizzabili, sono molto più vicini a quelli reali e per comparazione permettono di descrivere meglio la situazione sperimentale che il metodo rifletto grafico deve affrontare per poter fornire indicazioni veritiere sui dipinti antichi.

In particolare possiamo andare a determinare, secondo l'evoluzione del modello di Kubelka-Munk studiata nel capitolo 5, i coefficienti di scattering e di assorbimento caratteristici dei pigmenti nel medium oleoso usati in pittura. Questi sono differenti dai coefficienti determinati sui campioni a secco (ma che nel capitolo precedente per ragioni di lunghezza non sono stati riportati), e non descrivono il pigmento in sé, ma il pigmento nel medium olio. [44]





Fig. 8.1 – Box contenenti le mescolanze di polvere da rendere omogenee in olio.

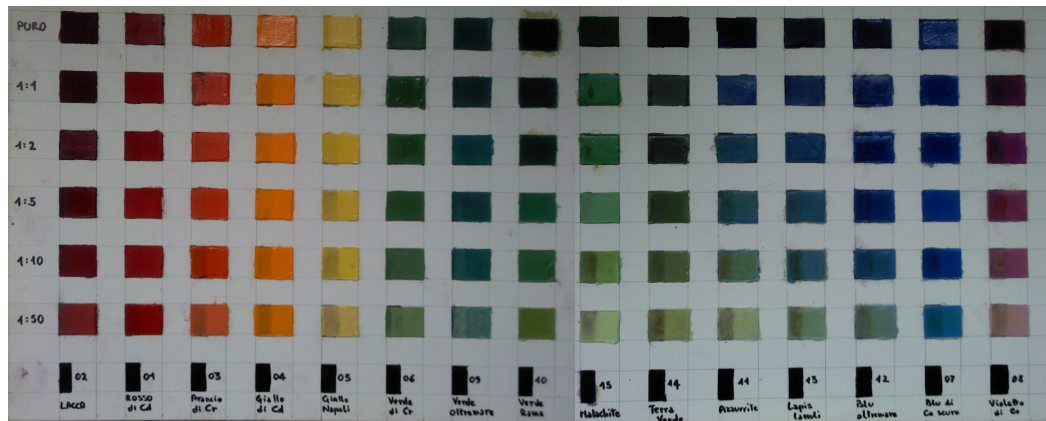


Fig. 8.2 – Le prime 15 stesure delle diverse mescolanze di pigmenti in olio. Ciascun campione ha una parte (a sinistra) che ha reagito col substrato nero ed una (a destra) di spessore coprente utilizzate per le misure di riflettanza spettrale. Ciascun rettangolo colorato ha dimensioni di 1 cm x 1,5 cm. Da sinistra a destra, secondo la numerazione dei paragrafi di questo capitolo 1- Lacca rossa, 2- Rosso di Cadmio, 3- Arancione di Cromo, 4 – Giallo di Cadmio, 5 – Giallo di Napoli, 6 – Verde di Cromo, 9 – Verde d'oltremare, 10 – Verderame, 15 – Malachite scura, 14 – Terra verde, 11 – Azzurrite, 15 – Lapislazzuli, 12 – Blu d'oltremare naturale, 7 – Blu di Cobalto scuro, 8 – Violetto di Cobalto.

In questo modo non necessitano di correzioni non ben quantificabili per adattarli al medium, ma sono già comprensivi della “variazione” dovuta al fatto che le particelle sono disperse nell’olio di lino. Si tratta quindi di risultati che possono essere direttamente reimpiegati nella simulazione quantitativa o perlomeno qualitativa degli spettri di riflettanza di miscele di pigmenti colorati, come avverrà nel capitolo 11. [45]

Le schede di questo capitolo dedicate ai pigmenti sono raccolte in appendice B ed ordinate secondo lo schema seguente:

- a. spettri di riflettanza del pigmento puro e delle sue mescolanze in olio
- b. esemplificazione di un fit sigmoideale o gaussiano su uno degli spettri di riflettanza
- c. tabella dei parametri risultati dal fit per ciascuna miscela con bianco.
- d. Tabella di sintesi dei corrispondenti valori colorimetrici nello spazio CIE<sub>xy</sub> e CIE<sub>L\*a\*b\*</sub>.
- e. Rappresentazione grafica dei dati dello spazio CIE1976
- f. Grafico in scala logaritmica del rapporto tra coefficiente di assorbimento K e di scattering S della teoria di Kubelka-Munk necessari per la determinazione dei singoli coefficienti secondo il modello presentato nel capitolo 5
- g. Grafici dei valori medi dei coefficienti di scattering S e di assorbimento K determinati secondo il modello del capitolo 5. La media è stata effettuata almeno su tre dei risultati ottenuti con coppie di K/S relative a puro-1:1, puro-1:2, puro-1:5, puro-1:10, puro-1:50. Infatti alcuni dei singoli risultato si sono rivelati troppo rumoroso a causa della grande vicinanza degli spettri di riflettanza di pigmento puro e delle mescolanze con poche quantità di bianco (1:1 e 1:2 in particolare). In questi casi la forma adoperata per la determinazione di K ed S, che comprende la differenza degli spettri di K/S al denominatore risentiva eccessivamente di questa minima differenza comportando di conseguenza grande rumore di fondo nel calcolo dei valori di K ed S in funzione della lunghezza d'onda.

### **8.1 Studio comparato dei risultati colorimetrici**

Se si va a studiare le correlazioni tra i dati colorimetrici e quelli di fit sui profili degli spettri ci si accorge che la sistematicità dei dati è meno chiara rispetto al caso dei pigmenti in polvere. Infatti non si hanno più correlazioni così buone come le prime, ma aver già osservato i campioni in polvere permette di poter riconoscere fondamentalmente gli stessi andamenti anche nei campioni di stesure in olio, con l'aggiunta di variazioni di ordine inferiore dovuta a peculiarità di quest'ultimi. Infatti una maggior presenza di errori rispetto agli andamenti sistematici può essere attribuita sia al fatto che in alcuni di questi campioni la superficie sia lucida e favorisca una maggior riflessione speculare, ma l'uso della sfera integratrice nell'osservazione dei campioni dovrebbe scongiurare una differenza di raccolta di radiazione diffusa rispetto al caso precedente. Altresì si può riconoscere una differenza sistematica, soprattutto negli spettri di riflettanza di tutti i campioni. Essi sono sistematicamente caratterizzati da una riflettanza più

bassa rispetto ai corrispettivi campioni a polvere secca, e questa differenza è attribuibile alla presenza del medium oleoso. Infatti anche ad occhio nudo (e anche l'analisi colorimetrica lo mostra) si nota che i campioni sono in generale più scuri e meno saturi. Meno saturi proprio in quanto la mescolanza del pigmento bianco in olio o rende più omogeneo nella miscela al pigmento colorato, mentre il pigmento in polvere di piccole dimensioni riusciva a prevalere sul pigmento colorato. In questo caso dunque si verifica una fenomenologia opposta, che fa intuire che lo studio dei dipinti storici per comparazione con un database di misure relative a pigmenti in polvere non sia attendibile. Dal lato opposto allora si pone il problema che il mezzo oleoso influenza notevolmente le misure di riflettanza sul campione, e quindi ci si dovrebbe chiedere quanto il passaggio da un tipo di olio all'altro cambi questo risultato. Poiché otticamente le variazioni sono attribuibili a due proprietà dell'olio possiamo azzardare una risposta: la colorazione dell'olio influisce certo sul risultato del colore, ma in modo secondario rispetto a qualsiasi miscela in cui la tinta del pigmento colorato sia prevalente su quella del bianco, per cui l'uso di oli vegetali dalle colorazioni giallastre o trasparenti non dovrebbero compromettere il riconoscimento di un pigmento dall'altro, ma piuttosto falsare, e di poco., una analisi di tipo quantitativo sulle mescolanze dei pigmenti colorati col bianco. La seconda caratteristica, non considerata nel modello di Kubelka-Munk, ma ben nota a partire dalle teorie di diffrazione e dalla teoria di Mie, è l'importanza dell'indice di rifrazione. È evidente la grande differenza dell'indice di rifrazione dell'olio rispetto a quello dell'aria, ma tra oli vegetali la differenza di indice di rifrazione è relativamente piccola, valendo per tutti un valore generalmente di poco inferiore ad 1,5. Certo, è importante notare la differenza tra indice di rifrazione del mezzo oleoso e delle particelle di pigmento, ed in questo caso non si può argomentare generalizzando per tutti, in quanto ciascun pigmento è caratterizzato da un proprio indice di rifrazione e la variabilità è molto alta. I comportamenti più compromessi sono quelli dei pigmenti con indice di rifrazione molto vicino a quelli del medium oleoso. In questo caso un piccolo aiuto ci arriva da una analisi di tipo storico: nel XV sec., periodo in cui si diffonde la tecnica ad olio, viene meno l'uso di alcuni pigmenti (si vedano in proposito le descrizioni del capitolo 2) proprio per la perdita delle loro qualità ottiche nel nuovo medium (infatti l'olio andava sostituendo gradualmente la tempera e l'acqua), ragion per cui nella tecnica ad olio sono i pittori stessi ad avere escluso i pigmenti che per le nostre analisi risulterebbero più complicati. In fig.8.3 è evidente una maggior dispersione dei dati rispetto all'analogo grafico del capitolo 6, tuttavia è chiara la correlazione tra angolo di tinta e picco gaussiano per pigmenti verdi e blu. Infatti per questi pigmenti si ha che nella banda del visibile è proprio il picco gaussiano a contribuire dal punto di vista spettrale maggiormente alla definizione del colore risultante: se anche hanno una piccola componente per le lunghezze d'onda del rosso, la sensibilità dell'occhio, di cui le teorie colorimetriche tengono conto, rende meno importante questa componente valorizzando maggiormente il picco.

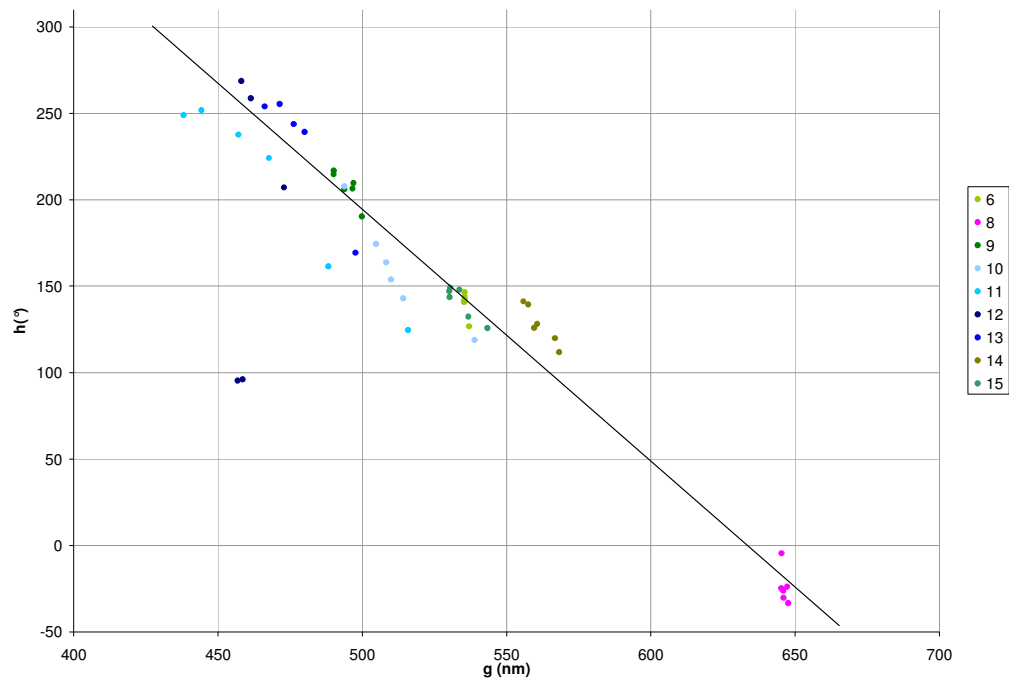


Fig. 8.3 – Relazione tra angolo di tinta e lunghezza d'onda del flesso sigmoidale

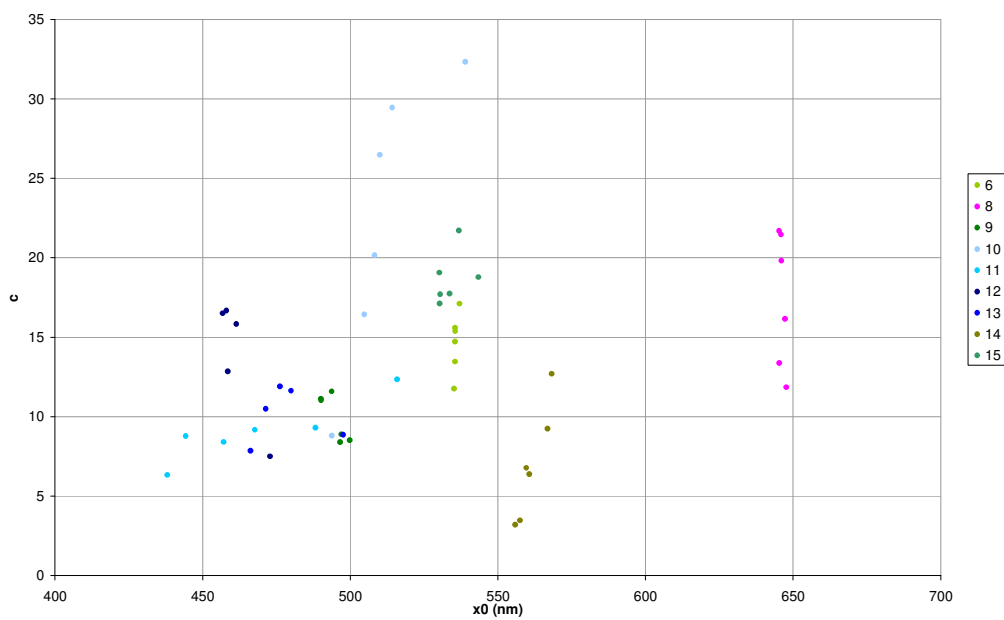


Fig. 8.4 – Relazione tra cromia lunghezza d'onda del massimo del picco gaussiano.

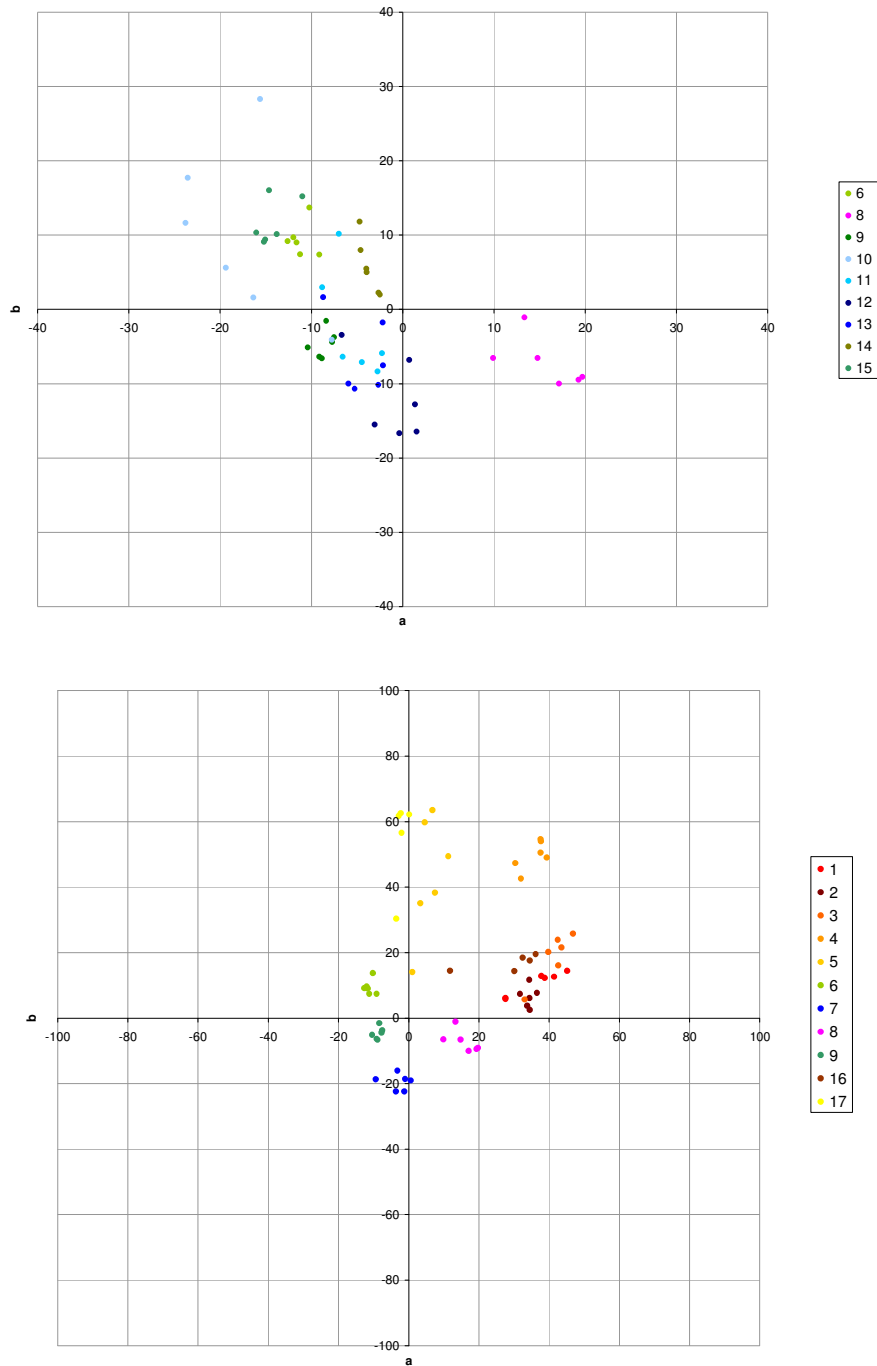


Fig. 8.5 – Spazio colorimetrico CIEa\*b\* per le delle diverse mescolanze con picco gaussiano (sopra) e spalla sigmoidale (sotto). Non sono indicate nello specifico le diverse mescolanze dello stesso pigmento con quantità diverse di bianco.

È dunque la posizione del picco gaussiano, rappresentata dalla lunghezza d'onda del massimo, a essere principalmente correlata con l'angolo di tinta risultate nel piano CIEa\*b\*. Tuttavia la croma, ossia la distanza dall'origine nello spazio a\*b\* risente fortemente della presenza dell'olio nella definizione della saturazione del campione. Non si è prestata particolare attenzione in questi campioni alla definizione della quantità di olio presente nella miscela, e quindi si registra una dispersione dei dati (soprattutto per i colori azzurro e blu) che non ne permette una facile distinzione a priori. Questo cambio di dispersione diventa particolarmente evidente se si confrontano i grafici di figura 8.5 con l'analogo del capitolo 7.

Per i pigmenti miscelati in polvere è evidente un andamento secondo linee congiungenti il centro acromo con il pigmento puro. In questo caso invece i punti si raggruppano in regioni circoscritte ma con simili caratteristiche cromatiche: ciò sta a significare che la presenza dell'olio va ad annullare quell'effetto di desaturazione che il bianco di bario aveva dato alle miscele in polvere. La spiegazione sta nel fatto che il bianco di bario è una polvere che, per il suo basso indice di rifrazione, in olio diventa poco coprente, per cui anche se in grandi quantità, l'effetto delle più coprenti polveri colorate va a soverchiare quello del solfato di bario. Non a caso, nonostante il suo spettro di riflettanza altissimo, il suo basso costo e la non tossicità il bianco di bario non ha mai trovato nemmeno in tempi recenti (quando si cercava una alternativa al tossico bianco di piombo) ha trovato campo nell'ambito della pittura.

Per poter osservare modifiche evidenti come per i campioni realizzati in polvere è dunque più opportuno ricorrere a bianchi più coprenti e di densità non eccessivamente bassa così da non richiedere altissime proporzioni in massa. Un bianco che potrebbe rispettare queste richieste è il bianco di titanio, alternativa moderna alla storica e tossica biacca.

A differenza degli spettri caratterizzati da un fit gaussiano, quelli con fit sigmoidale, grazie alle variazioni molto nette dei valori di riflettanza al variare della lunghezza d'onda, risentono meno delle modifiche dovute al medium legante. Ne è prova la fig.8.6, che riporta la correlazione tra angolo di tinta e lunghezza d'onda del punto di flesso per i pigmenti caratterizzati da fit sigmoidale. Sono evidenti in questo grafico due differenti comportamenti: i pigmenti gialli, arancioni e rossi, vanno a posizionare i punti di correlazione sulla stessa retta, in quanto il loro spettro di riflettanza ha una forma simile, ma si differenzia sostanzialmente per una differente lunghezza d'onda di salita, con una conseguente variazione del colore del campione.

L'unica caratteristica nel range visibile è proprio il gap sigmoidale. Invece per i campioni blu, verdi e violetti la sigmoide è presente nella banda rosso-IR, ed è un componente secondario nel risultato di colore, in quanto la componente principale è proprio il picco gaussiano nella banda violetto-verde del visibile.

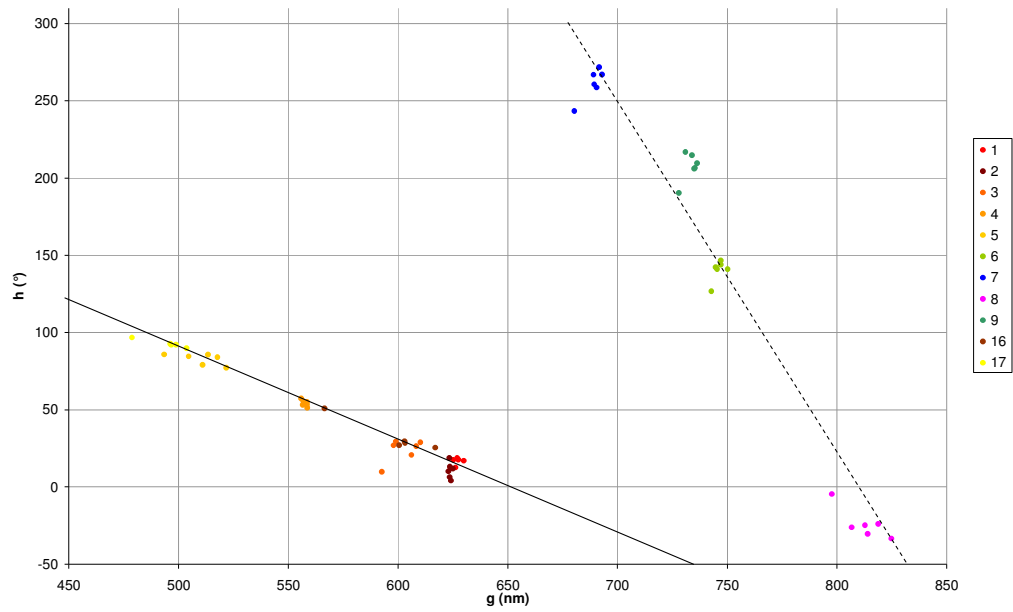


Fig 8.6 – Correlazione angolo di tinta – lunghezza d'onda del flesso sigmoidale.

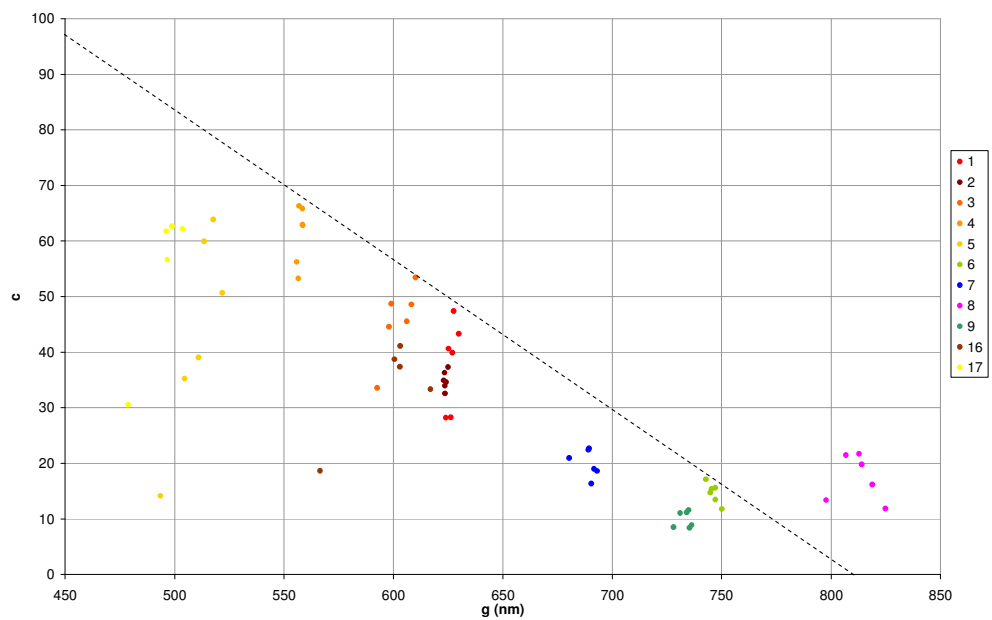


Fig 8.7 – Correlazione croma – lunghezza d'onda del flesso sigmoidale.

Tuttavia anche questi pigmenti (anche se in modo meno evidente) hanno uno spettro dalle caratteristiche simili, per cui anche per questi è evidente una correlazione, diversa dalla precedente, che lega il valore dell'angolo di tinta colorimetrico con il valore della lunghezza d'onda del punto di flesso della salita sigmoidale.

Trovare una analoga correlazione tra lunghezza d'onda del flesso sigmoidale e valore colorimetrico di croma è meno evidente, in quanto, come già mostrato in fig.8.5, la dispersione dei punti nello spazio colorimetri CIEa\*b\* si ripercuote proprio sul valore di croma. È comunque interessante notare come i dati riguardanti pigmenti differenti, seppur nelle diverse diluizioni, siano più raggruppati di quelli riguardanti il picco gaussiano.

## 8.2 Studio comparato dei parametri di fit

Se andiamo a studiare le correlazioni tra i parametri di fit per campioni a diverse concentrazioni di bianco il trend molto netto che si osservava per i campioni in polvere è qui molto meno chiaro. Come è evidente già dagli spettri riportati nelle schede dell'appendice B, che sono relativi proprio ai campioni realizzati con stesure ad olio, il cambiamento degli spettri di riflettanza in funzione della quantità di bianco è molto meno regolare di quello osservato per i campioni in polvere. La presenza dell'olio nel creare miscele omogenee va ad alterare le caratteristiche dello strato. L'omogeneità della miscela è indiscutibile, e ben osservabile nel campione stesso; piuttosto si può attribuire questo errore sperimentale sullo spettro alla natura della superficie ed alla stratigrafia del campione. Infatti al fine di ottenere strati spessi ma compatti ed omogenei la stesura del pigmento è avvenuta, per ogni campione, in due fasi. Nella prima fase è stato steso il pigmento sulla preparazione bianca di tela grezza; nella fase successiva è stato sovrapposto a fresco un secondo strato. La quantità di olio presente nella miscela è stata arbitraria, e per facilitare l'asciugatura è stata aggiunta anche una goccia di trementina. Il risultato è che a seconda dell'olio aggiunto le superfici dei campioni cambiano un poco di lucidità pur essendo tutte compatte e lisce. Il risultato di questa operazione di diluizione del pigmento è casuale non essendo stata controllata a priori e dunque si potrebbe attribuire a questo fattore la regolarità meno buona della sequenza degli spettri di riflettanza dei campioni realizzate con consecutive diluizioni in pigmento bianco.

In particolare per quanto riguarda i fit a sigmoide sui campioni giallo-rossi la minor regolarità osservata è sulla relazione di chiusura  $a+f=1$ , mentre i parametri di larghezza e posizione orizzontale della spalla sigmoidale rispecchiano piuttosto bene i comportamenti già osservati a secco. Lo shift verticale dovuto alla diversa



lucidità-opacità dei campioni porta un disordine nei dati della fig. 8.8 comporta uno spostamento in orizzontale del parametro  $f$ , con conseguente perdita dell'ordine consequenziale dei punti.

Lo shift verticale invece non influenza i parametri  $k$  e  $g$  del fit sigmoidale, così nella fig. 8.9 si rispetta l'ordine dei punti come discusso nel capitolo 7. Infatti aumentando la quantità di bianco presente nella miscela la sigmoide ha una ampiezza di salto di volta in volta inferiore con conseguente aumento della larghezza della gaussiana, quindi del parametro  $k$ . In questo caso lo shift verso lunghezze d'onda minori all'aumentare della quantità di bianco è in generale meno evidente (in alcuni pigmenti è poco appariscente) ma comunque presente.

La correlazione mostrata in fig. 8.10 mette in evidenza un fenomeno strano e forse accidentale, ma che comunque merita di essere mostrato: i pigmenti puri sono quelli con maggior ampiezza di salto della spalla. Questo grafico mostra una discreta dipendenza lineare tra la posizione (in lunghezza d'onda) della sigmoide e il relativo salto a compiuto. E questo si osserva per pigmenti di composizione chimica e natura ben diversa, tra di loro non correlati in alcuna misura. Più la sigmoide ha punto di flesso verso il rosso e minore è il gap della sigmoide. Una motivazione può essere data dal fatto che i pigmenti con salita sigmoidale oltre le lunghezze del rosso sono altresì caratterizzati dai picchi nella banda del blu-verde che contribuisce in parte nel conteggio della radiazione diffusa all'indietro. Ma in negli spettri di riflettanza non vi è alcuna normalizzazione sul totale dell'intensità riflessa per cui sembra semplicemente una curiosa casualità il fatto che i pigmenti di uso storico mostrino questo comportamento.

Se un reale shift dello spettro si verifica per le diverse diluizioni, il modo migliore per mostrarlo è realizzare il grafico di correlazione  $f - g$ , dove il primo parametro è direttamente correlato alla quantità di bianco presente nella miscela, ed il secondo indica nel miglior modo la posizione del fit. Questo grafico, riportato in fig. 8.11 mostra chiaramente la presenza di questo shift con l'aumentare del bianco nella miscela. Aumentando la quantità di bianco aumenta  $f$ , così l'ordine consequenziale dei punti di una determinata serie pigmento puro-miscela con bianco va nell'ordine, dal basso verso l'alto. Si tratta dunque del blu-shift già osservato per i pigmenti a secco. Questo comportamento dunque non è attribuibile alla presenza dell'olio nel campione in quanto il tipo di shift che si osserva è esattamente dello stesso tipo di quello osservato nei campioni in polvere e senza olio. I fit gaussiani subiscono di norma in modo minore, rispetto a quelli sigmoidali, l'effetto della lucidità della superficie. Infatti tale effetto è tanto più grande quanto maggiore è l'intensità retro diffusa. I picchi gaussiani dei pigmenti puri sono caratterizzati da riflettanze basse (solitamente inferiori al 30%) e le loro mescolanze in olio non aumentano molto il livello rispetto al pigmento puro, o comunque molto meno rispetto alle mescolanze delle polveri a secco. Anche in questo caso è facile notare questo comportamento meno accentuato nei grafici delle schede dell'appendice B. [46]

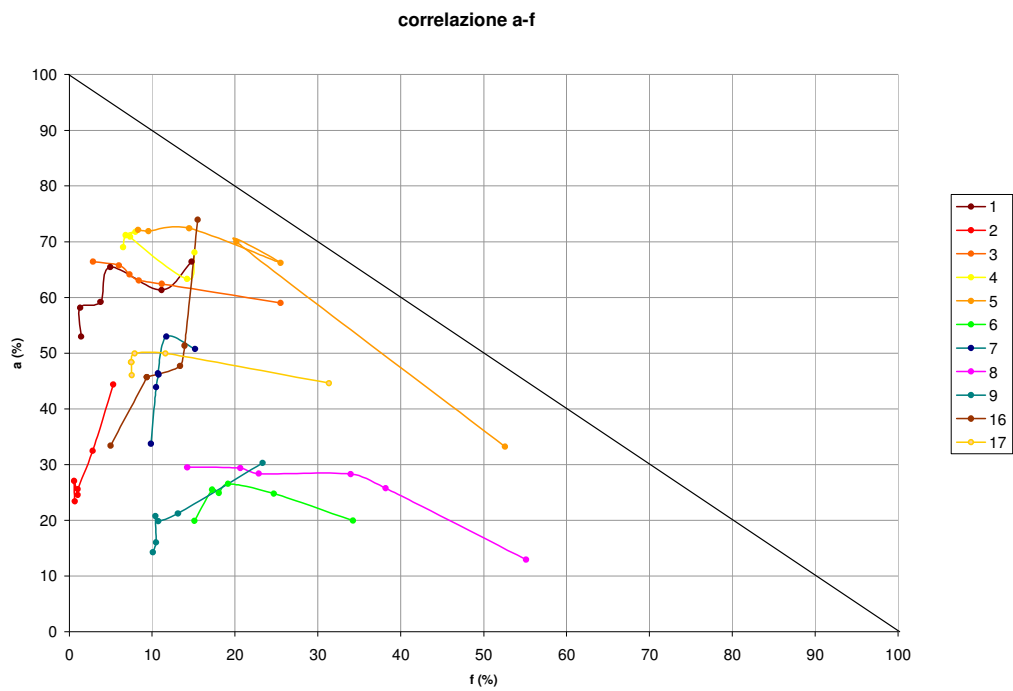


Fig. 8.8 – Correlazione a-f del fit sigmoidale su stesure ad olio di pigmenti nelle diverse concentrazioni.

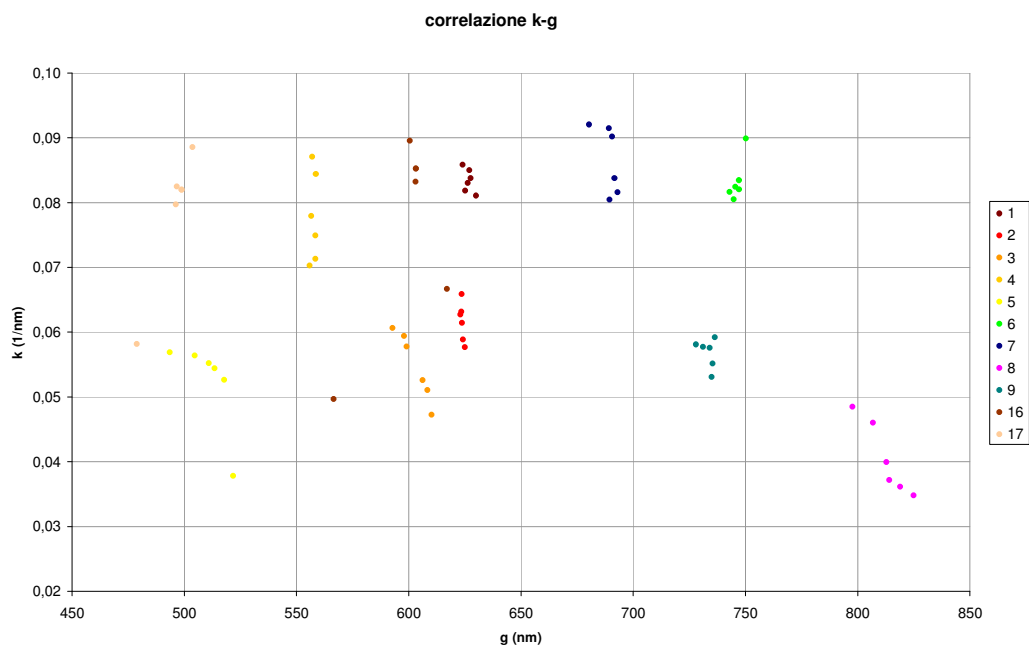


Fig. 8.9 – Correlazione k-g del fit sigmoidale su stesure ad olio di pigmenti nelle diverse concentrazioni.

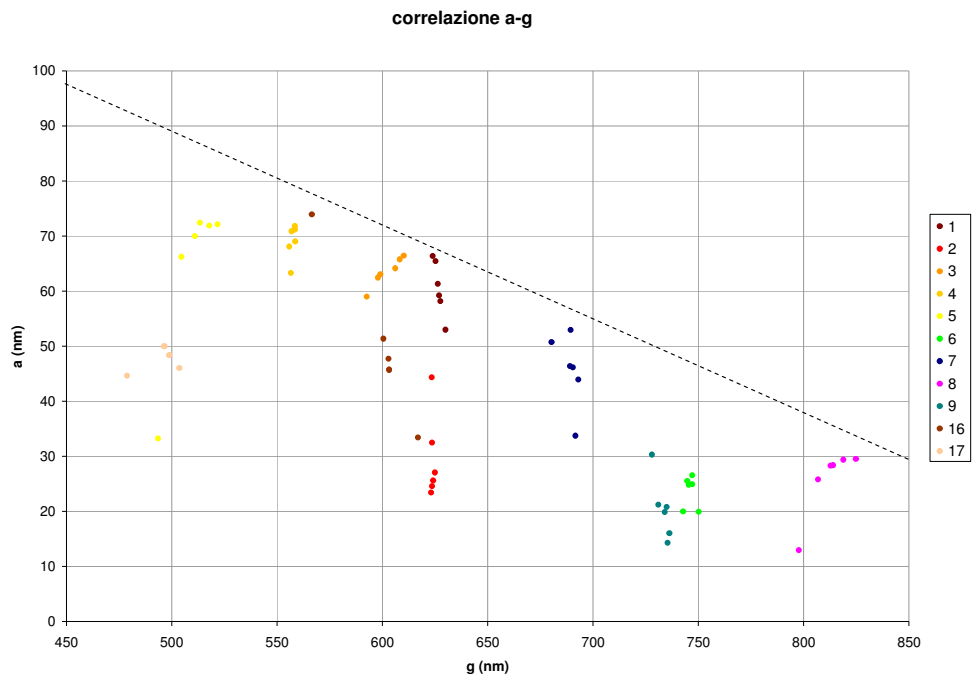


Fig. 8.10 – Correlazione a-g del fit sigmoidale su stesure ad olio di pigmenti nelle diverse concentrazioni.

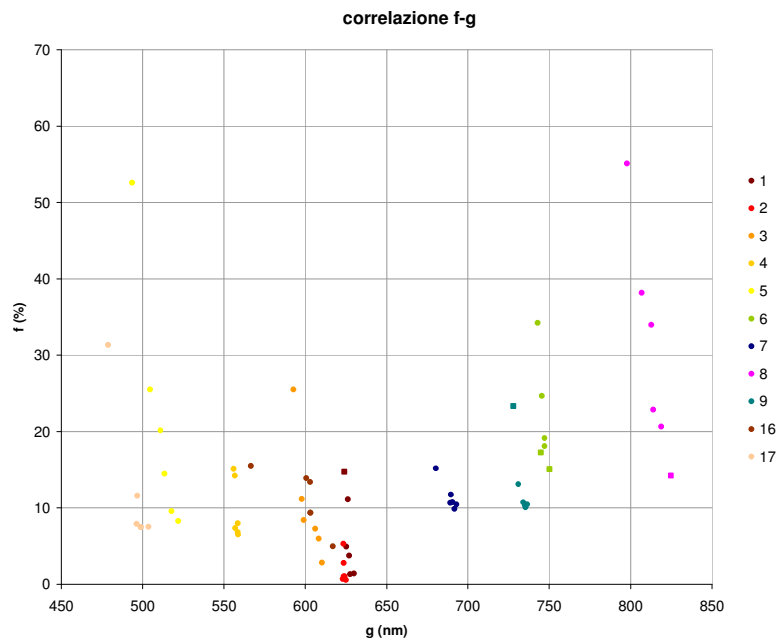


Fig. 8.11 – Correlazione f-g del fit sigmoidale su stesure ad olio di pigmenti nelle diverse concentrazioni.

La relazione di chiusura  $b+a < 1$  in questo caso mostra un comportamento assai diverso rispetto all'analogia per i fit sigmoidali. Infatti in fig. 8.12 si nota come le linee che collegano i punti relativi alle serie contenenti i punti con diversa quantità di bianco non si posizionano in modo parallelo alla linea nera  $a=b-1$ . Questo comportamento è però facilmente spiegabile: la maggior quantità di bianco comporta da un lato un aumento dell'offset di base  $b$  del picco, ma di poco, in quanto il pigmento colorato assorbe anche le lunghezze d'onda riflesse dal pigmento bianco, mentre l'altezza del picco aumenta notevolmente in quanto una parte della radiazione incidente di lunghezza d'onda caratteristica del picco viene riflessa in toto dal pigmento bianco, mentre una parte (tanto minore quanto più è il pigmento bianco presente nella miscela) diffonde una percentuale piuttosto alta della luce delle bande del picco.

Quando però il valore  $b$  dell'offset è piuttosto alto, il picco non può più aumentare in proporzione perché la relazione di chiusura vincola ad avere  $a+b=1$  (100%), e quindi il valore del parametro  $a$  (altezza del picco gaussiano) si riduce, invertendo la tendenza di comportamento rispetto alle miscele con poco bianco. Questo "cambio di regime" si traduce in fig. 8.12 con la forma a boomerang delle curve in modo abbastanza evidente soprattutto per i pigmenti che già da puri sono caratterizzati da un picco abbastanza alto: infatti è evidente che più è alto il valore minimo di  $b$  della serie di punti collegati dalla linea che identifica la serie relativa ad un particolare pigmento e maggiore è questo effetto di boomerang in quanto il cambio di regime si manifesta ad una concentrazione di bianco nel pigmento minore. In generale (anche se per ciascun pigmento andrebbe fatta una osservazione ad hoc) si osserva il cambio di regime al penultimo punto della serie, ovvero quando il rapporto in massa pigmento-bianco è 1:10.

Questo comportamento risulta dal punto di vista analitico molto interessante: se infatti si associa al concetto di saturazione del colore il significato spettrofotometrico di altezza di picco rispetto all'intorno, nel senso che un colore più e puro quanto più sono riflesse alcune lunghezze d'onda rispetto alle altre, allora questo concetto di purezza varia in modo non monotono con la quantità di bianco: ovvero esiste una concentrazione di bianco mescolato con pigmento ottimale per cui le caratteristiche cromatiche del pigmento risultano risaltano al meno (ossia il pigmento risulta dal punto di vista fisico "più colorato" rispetto alle altre mescolanze). Per approfondire questa argomentazione si dovrebbe prima discutere riguardo ad un metodo per definire univocamente questo concetto di "purezza del colore" entrando in gioco sia il picco caratteristico del colore che l'offset di base della gaussiana. È stato in merito proposto anche un tipo di analisi integrale dove si valuta anziché l'altezza del picco in assoluto il rapporto tra l'area di picco e l'area di fondo. Questo metodo è otticamente il più corretto in quanto davvero viene a metter in confronto le intensità acrome (quelle diffuse in modo indiscriminato per tutte le lunghezze d'onda dello spettro) rispetto a quelle del solo picco cromatico. In tal caso è facile prevedere che l'aumentare del parametro

$b$  dell'offset gaussiano rende monotono l'andamento del rapporto tra le due aree anche se l'area del picco da sola non ha un andamento monotono.

Il grafico 8.13 mostra invece l'offset in funzione della posizione del massimo. Aumentando la quantità di bianco aumenta l'offset alla base del picco gaussiano. In questo modo è garantita una relazione monotona tra concentrazione del bianco e valore del parametro  $b$ . Questo grafico è dunque indicativo per mostrare uno shift sulle lunghezze d'onda in funzione della concentrazione del bianco nella miscela stesa ad olio.

Maggiore è la quantità di bianco presente nella miscela e maggior è il valore del parametro  $b$ , così nella serie di misure collegate dalla stessa linea i valori più bassi si riferiscono al pigmento puro, mentre quelli più alti alla mescolanza con la maggior quantità di bianco realizzata, l'1:50. Lo shift è dunque assai evidente, soprattutto per i pigmenti dalla tinta blu, e si tratta di un red-shift, ossia, aumentando la quantità di bianco nella miscela, la posizione del picco si sposta leggermente verso destra.

Da tenere presente che però, aumentandola quantità di bianco la forma del picco è sempre meno pronunciata e di conseguenza nella condizione limite di spettro di riflettanza molto piatto, il fit risulta molto difficile soprattutto per quanto riguarda la determinazione dei parametri deviazione standard e lunghezza d'onda del picco. In questo senso è di norma da considerarsi di poco conto, per ciascuna serie, il dato relativo alla concentrazione 1:50 (quindi quello con valore  $b$  più alto della serie). Si nota ad occhio come in effetti questo dato sia molto fuori trend rispetto agli altri. Anche non tenendo in considerazione questo dato è evidente soprattutto per i pigmenti azzurri lo shift verso il rosso.

### **8.3 Determinazione sperimentale dei coefficienti di assorbimento e di scattering del modello di Kubelka-Munk**

La determinazione dei coefficienti di scattering e di assorbimento del modello di Kubelka-Munk è uno dei risultati più interessanti di questo lavoro. Come già mostrato nel capitolo 5, il procedimento usato in questo lavoro si basa su una coppia di spettri di riflettanza di campioni spessi ma uno riferito al pigmento puro, mentre l'altro ad una sua mescolanza in concentrazione nota.

La concentrazione viene determinata dal rapporto delle masse dei pigmenti colorato e bianco. A partire dal valore relativo di concentrazione massiva delle particelle di pigmento colorato sul totale si può facilmente risalire, note le densità dei pigmenti, alle concentrazioni volumiche. Infatti è quest'ultimo parametro ad essere rilevante per la teoria di Kubelka-Munk.

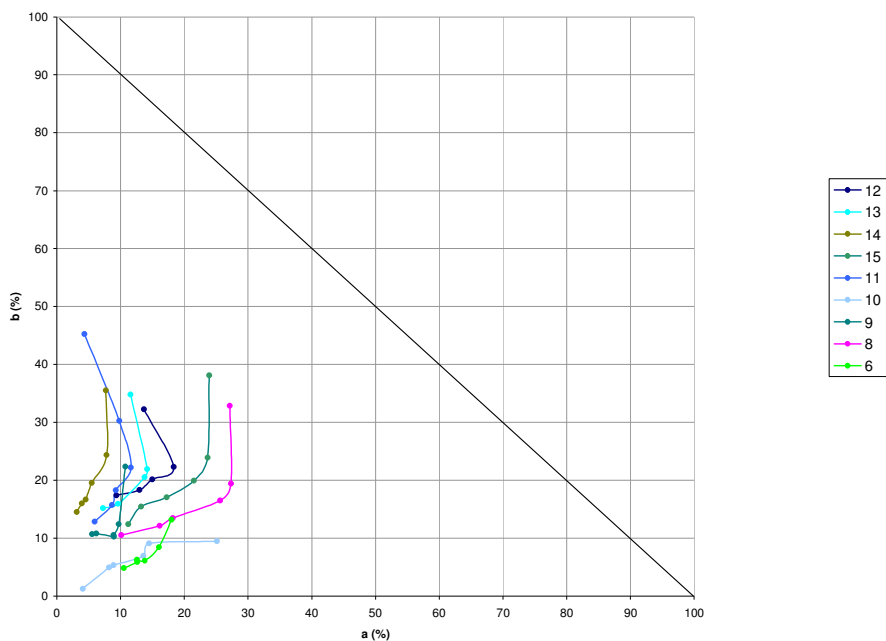


Fig. 8.12 – Correlazione  $b$ - $a$  del fit gaussiano su stesure ad olio di pigmenti nelle diverse concentrazioni.

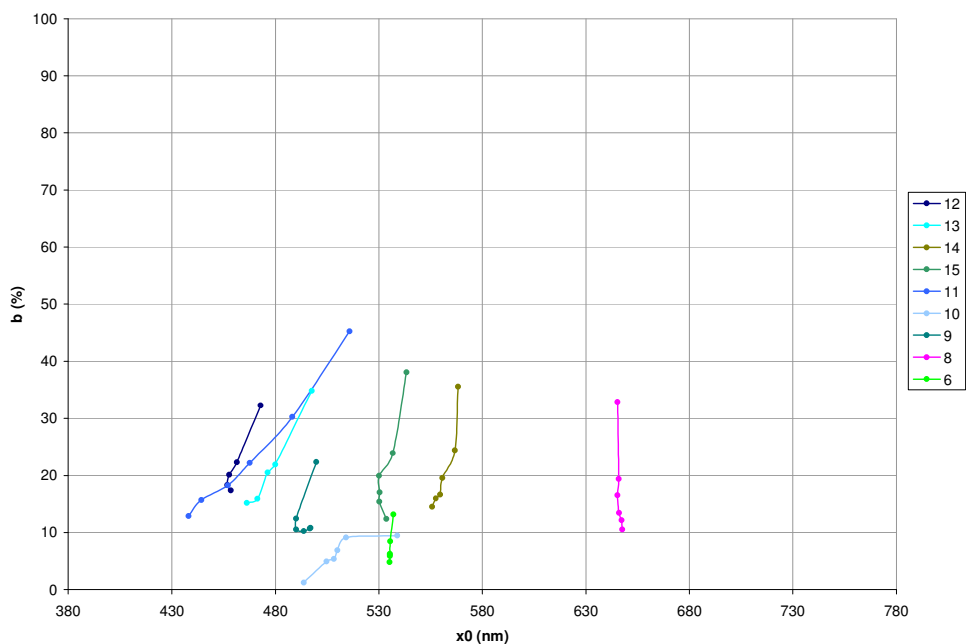


Fig. 8.13 – Correlazione  $b$ - $x_0$  del fit sigmoidale su stesure ad olio di pigmenti nelle diverse concentrazioni.

A partire dunque dagli spettri di riflettanza dei due campioni e dalla concentrazione del campione ottenuto per mescolanza si ottengono attraverso le formule conclusive del capitolo 5 gli spettri relativi ai coefficienti di scattering e di assorbimento del modello di Kubelka-Munk.

Bisogna sottolineare da subito che questi spettri non sono gli spettri assoluti (con unità di misura in ordinata  $m^{-1}$ ) di tali coefficienti, ma sono ottenuti a meno di un fattore di scala, che è rappresentato fattore di scattering  $S_w(\lambda)$  del bianco utilizzato nella miscela. Questo può arbitrariamente essere posto uguale ad 1 (ed i valori riportati nei grafici dell'appendice B e di questo capitolo si riferiscono a questa scelta), ma rimane il fatto che il fattore di scattering del bianco di bario dipende esso stesso dalla lunghezza d'onda, per cui la forma degli spettri di K ed S ottenuti a meno del fattore di scala non è necessariamente simile a quella assoluta.

Tuttavia un database ottenuto in questo modo può essere impiegato per le simulazioni di miscele di pigmenti secondo concentrazioni note, in quanto in questo procedimento analitico i fattori di scala  $S_w$  vanno a semplificarsi e quindi il risultato ottenuto è indipendente da tale fattore di scala. Questo procedimento sarà mostrato nel capitolo 11.

Nelle fig.8.14-8.19 sono mostrate le sintesi degli spettri del coefficiente di assorbimento K esposti singolarmente nelle schede dell'appendice B. Ciascuna curva è il risultato della media dei diversi spettri di assorbimento ottenuti a partire dal campione puro associato di volta in volta ad una delle diverse mescolanze con bianco realizzate e studiate precedentemente. Se li leggiamo nell'ipotesi che il fattore di scala non modifichi sostanzialmente la forma degli spettri possiamo giungere a interessanti conclusioni.

Il fattore di assorbimento indica la parte di radiazione assorbita dal pigmento per ciascuna lunghezza d'onda. Nel caso dei pigmenti gialli e rossi la forma dello spettro è simile in quanto sono tutti composti da due grandi bande: una prima banda nel visibile alle lunghezze d'onda più piccole di quella del giallo caratterizzata da bassa riflettanza mentre una seconda banda nella rimanente parte del visibile e anche nel vicino IR caratterizzata da alta riflettanza. Nella prima banda dunque la radiazione incidente è quasi interamente assorbita, come si nota dall'alto coefficiente di assorbimento alle corrispondenti lunghezze d'onda; invece il coefficiente di assorbimento diventa minimo quanto la riflettanza aumenta e dunque nel "bilancio" radiativo il campione non assorbe intensità rispetto a quella incidente.

Questo comportamento a bande coincide anche con quelli dei modelli microscopici per cui a livello atomico - molecolare si alternano bande di assorbimento e di diffusione a seconda delle particolari lunghezze d'onda corrispondenti ai gap energetici che caratterizzano la particolare sostanza.

Il comportamento fluttuante alle lunghezze d'onda dei 400-500 nm è dovuto presumibilmente a ragioni sperimentali e numeriche del calcolo del coefficiente di assorbimento. Infatti la presenza di una differenza al denominatore della formula

5.25 rende molto sensibile il calcolo al rumore spettrale che in questa regione è piuttosto alto. La media mobile sulle misure dello spettro in parte compensa questo effetto, ma diventa difficile studiare con precisione il reale comportamento del coefficiente di assorbimento in questa zona.

Il comportamento dei coefficienti di assorbimento dei pigmenti blu, verdi e violetti sono invece molto più diversificati. Le bande di maggior assorbimento hanno valori, in termini relativi, maggiori, e soprattutto hanno posizioni tra loro molto diversificate e dalle forme approssimativamente gaussiane. La connotazione più caratteristica è per questi un minimo di assorbimento in corrispondenza del picco di riflettanza nella banda verde-azzurra, ma l'andamento del coefficiente di assorbimento è diversificato anche nella banda NIR.

Un metodo per un miglior confronto tra i coefficienti di assorbimento dei diversi pigmenti è disegnare il grafico normalizzato in scala logaritmica. In fig. 8.18 e 8.19 questa normalizzazione è stata effettuata al valore di 555 nm, lo stesso tenuto nella definizione della normalizzazione delle funzioni di tristimolo in colorimetria. Nella figura dedicata ai pigmenti blu e verdi è in tal modo ben visibile un raggruppamento in tre categorie: i pigmenti con grafico lentamente crescente oltre i 555 nm, e questi sono tutti di colorazione verde; pigmenti con grafico rapidamente decrescente, e sono i pigmenti blu, ed infine il pigmento di violetto di cobalto caratterizzato dal doppio picco gaussiano ben visibile.

Possiamo dunque concludere che l'andamento dei coefficienti di assorbimento già da solo riesce a spiegare in prima approssimazione lo spettro di riflettanza dei pigmenti osservati, ossia che il fenomeno dell'assorbimento può essere ritenuto dominante e su quello dello scattering, e quindi il principale fenomeno di interazione luce-materia almeno nella banda del visibile. Per alcuni pigmenti ci sono variazioni della forma dello spettro che si aggiungono a quelli dovuti al coefficiente di scattering, in quanto è evidente che l'andamento di  $K$  non sia sufficiente per giustificare le forme dello spettro. Tra i campioni gialli-rossi gli unici con un comportamento più articolato che richiede lo studio del coefficiente di scattering per poter essere spiegato sono i gialli di cadmio e di zinco (entrambi di origine sintetica, e questa coincidenza fa pensare che i pigmenti naturali di uso storico abbiano forse in genere caratteristiche ottiche più semplici e meno sensibili alla sintesi della sostanza, per questo dunque più semplici da ottenere). La forma dello spettro di questi pigmenti ha nella banda 400-500 nm un comportamento leggermente diverso rispetto agli altri, e che può essere attribuito in primo luogo al coefficiente di scattering.



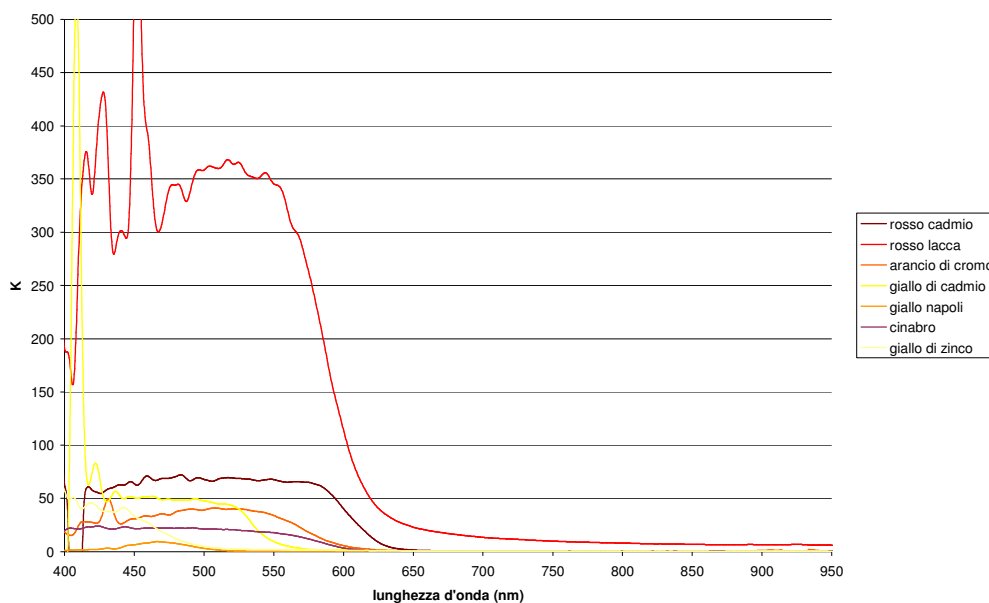


Fig. 8.14 – Coefficienti di assorbimento a meno di un fattore di scala  $S_W(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta giallo-rossa

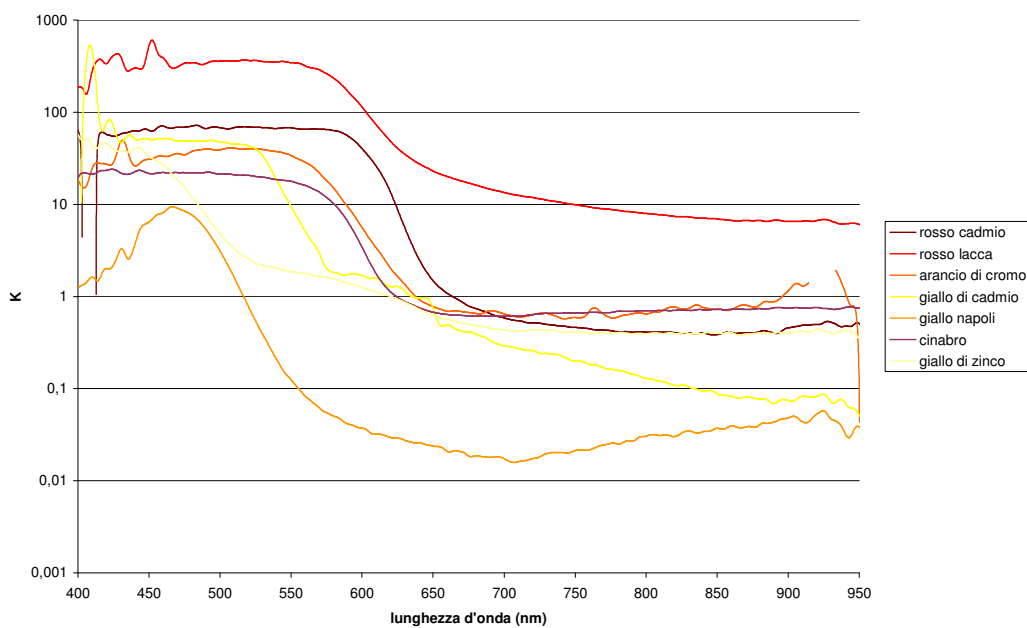
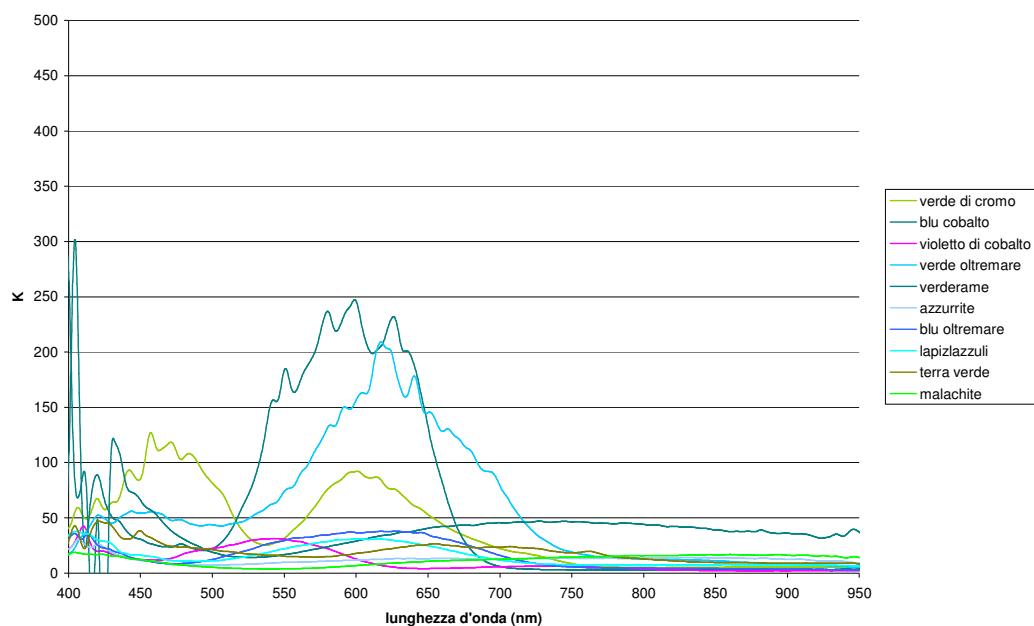
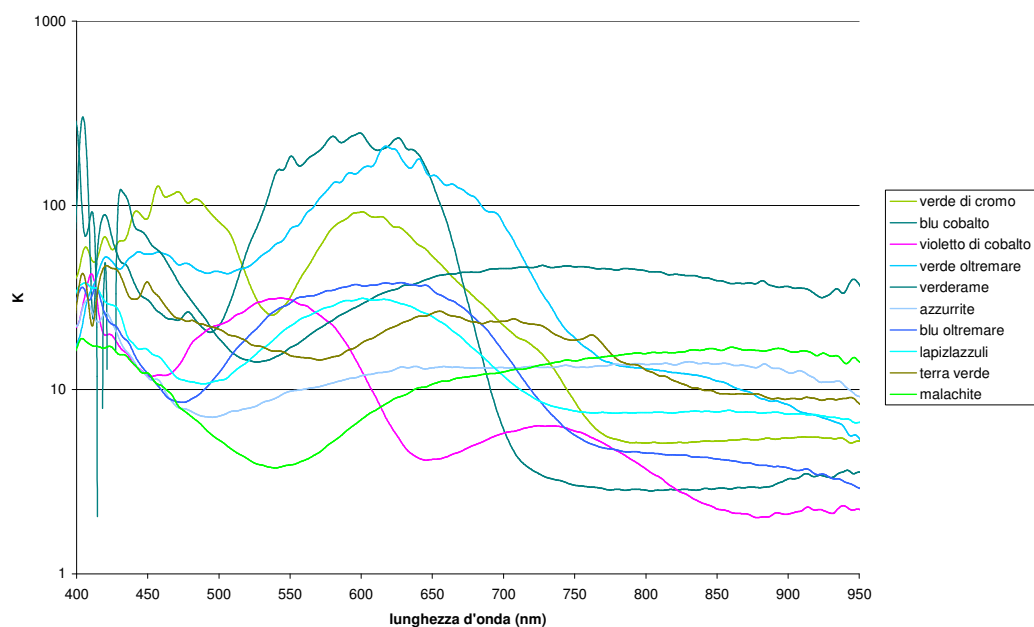


Fig. 8.15 – Coefficienti di assorbimento a meno di un fattore di scala  $S_W(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta giallo-rossa, scala logaritmica



*Fig. 8.16 – Coefficienti di assorbimento a meno di un fattore di scala  $S_w(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta blu-verde.*



*Fig. 8.17 – Coefficienti di assorbimento a meno di un fattore di scala  $S_w(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta blu-verde, scala logaritmica*

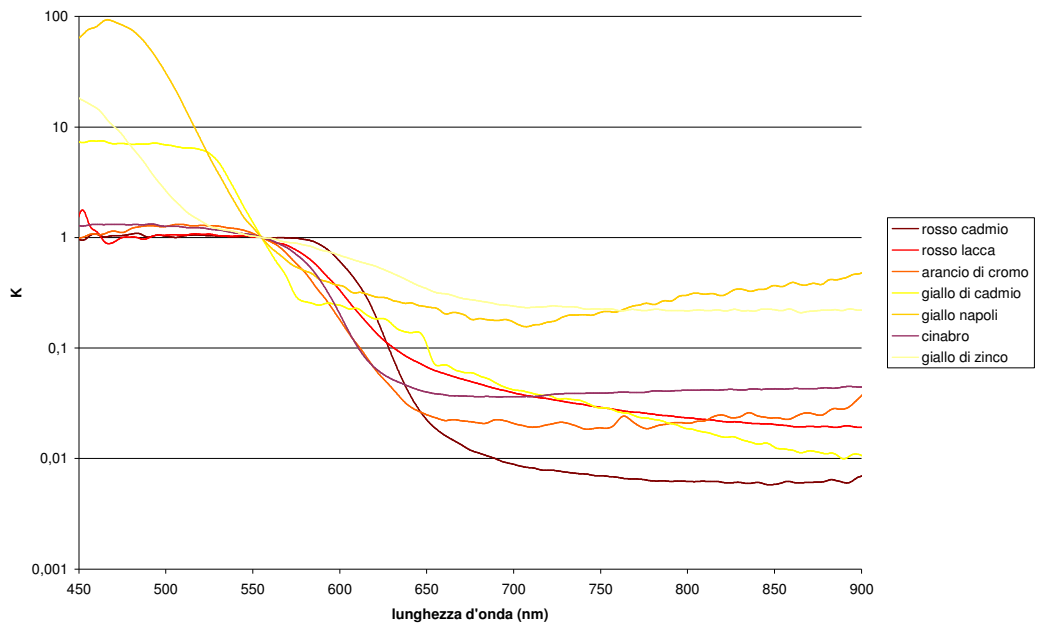


Fig. 8.18 – Coefficienti di assorbimento a meno di un fattore di scala  $S_W(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta giallo-rossa. Normalizzazione a 1 per la lunghezza d'onda di 555nm.

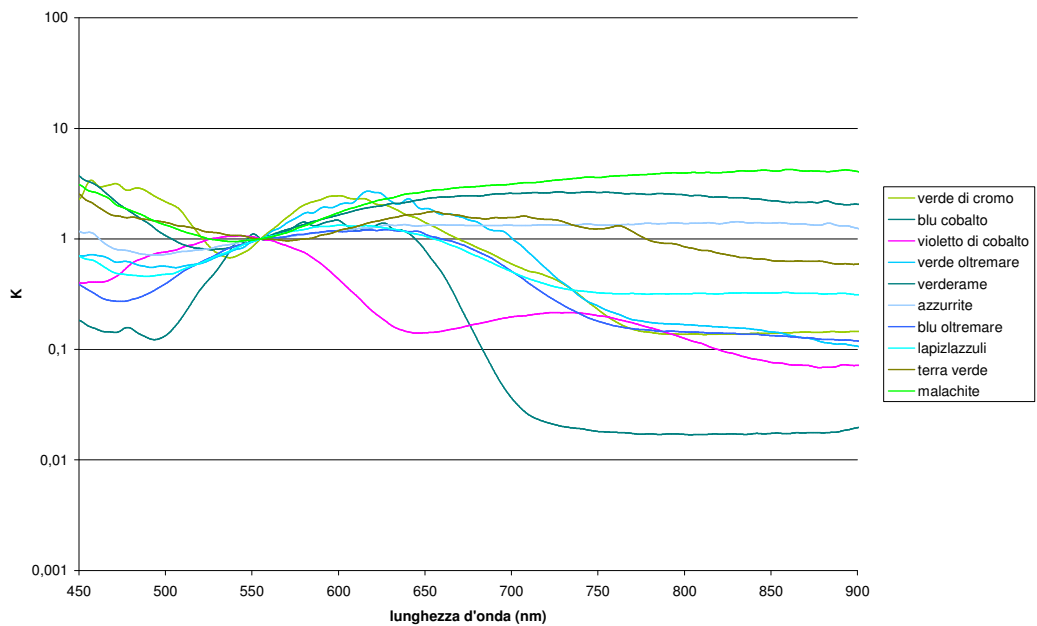


Fig. 8.19 – Coefficienti di assorbimento a meno di un fattore di scala  $S_W(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta blu-verde. Normalizzazione a 1 per la lunghezza d'onda di 555nm.

Per quanti riguarda gli i pigmenti verdi e blu la forma dello spettro è più complessa e solamente lo studio del coefficiente di scattering si può capire quanto questo sia importante nella definizione delle caratteristiche spettrali.

Nelle fig. 8.20 – 8.25 sono riportati i grafici delle funzioni di scattering. Consideriamo dapprima i pigmenti gialli e rossi, sempre trascurando la banda del violetto, molto soggetta al rumore di fondo degli spettri ulteriormente amplificata dalla differenza dei rapporti  $K/S$  al denominatore già detta prima. Questi pigmenti hanno uno spettro di  $S$  inverso rispetto a quello di  $K$ . Infatti mentre prima era una funzione decrescente con la rapida spalla in corrispondenza di quella dello spettro di riflettanza, nei grafici di  $S$  si ha una funzione crescente con una debole salita in coincidenza della spalla di riflettanza. Ciò indica che dove l'assorbimento praticamente nullo si ha un aumento del fenomeno dello scattering (nel modello di Kubelka-Munk considerato isotropico). Un aumento non troppo evidente, ma di certo accentuato proprio dal fatto che la radiazione non più assorbita deve essere diffusa nuovamente nel campione e fuori da esso. Se anche di fosse un valore di coefficiente di scattering nella banda di massimo assorbimento, questo sarebbe soverchiato dall'assorbimento, per cui risulterebbe molto meno evidente. In particolare è evidente nei due pigmenti citati sopra (giallo di Zinco e giallo di Cadmio) la causa del comportamento diverso del loro spettro di riflettanza rispetto agli altri: in corrispondenza della variazione si verifica infatti un differente andamento del coefficiente di scattering (molto evidente soprattutto per il giallo di Cadmio). Anche lo spettro del Cinabro trova spiegazione attraverso il coefficiente  $S$ : il cinabro per le lunghezze d'onda superiori alla spalla sigmoidale non ha un comportamento asintotico come quello degli altri rossi, ma descrive una curva leggermente convessa, come rispecchiato dal coefficiente di scattering, mentre il coefficiente di assorbimento rimane pressoché costante nello stesso intervallo.

I pigmenti azzurri e verdi son invece caratterizzati da coefficienti di scattering con spettro a bande nella regione del visibile, mentre nell'infrarosso i valori di scattering sono molto più bassi e costanti. Il pigmento violetto è l'unico con uno spettro caratterizzato da un andamento crescente nella banda dei 800-1000 nm. La fig.8.24 in scala logaritmica mette bene in evidenza due classi di pigmenti, a seconda del loro coefficiente di scattering  $S$ : i pigmenti verdi hanno un punto di minimo tra i 500 e 600 nm, dove invece i blu hanno un massimo. Questo comportamento non è determinabile direttamente dallo spettro di riflettanza in quanto sia i pigmenti verdi che blu sono caratterizzati da un aumento di riflettanza in quella stessa regione, e quindi è da riconoscere come un elemento di nota discriminante dei pigmenti di un colore rispetto a quelli dell'altro.

In conclusione possiamo riconoscere come, attraverso la determinazione di questi coefficienti  $K$  ed  $S$  secondo i criteri sopra esposti, si è in grado di suddividere i pigmenti studiati in 5 grandi categorie che non rispecchiano in tutto e per tutto le caratteristiche di tinta dei pigmenti stessi ma piuttosto ne spieghino le caratteristiche spettrali:

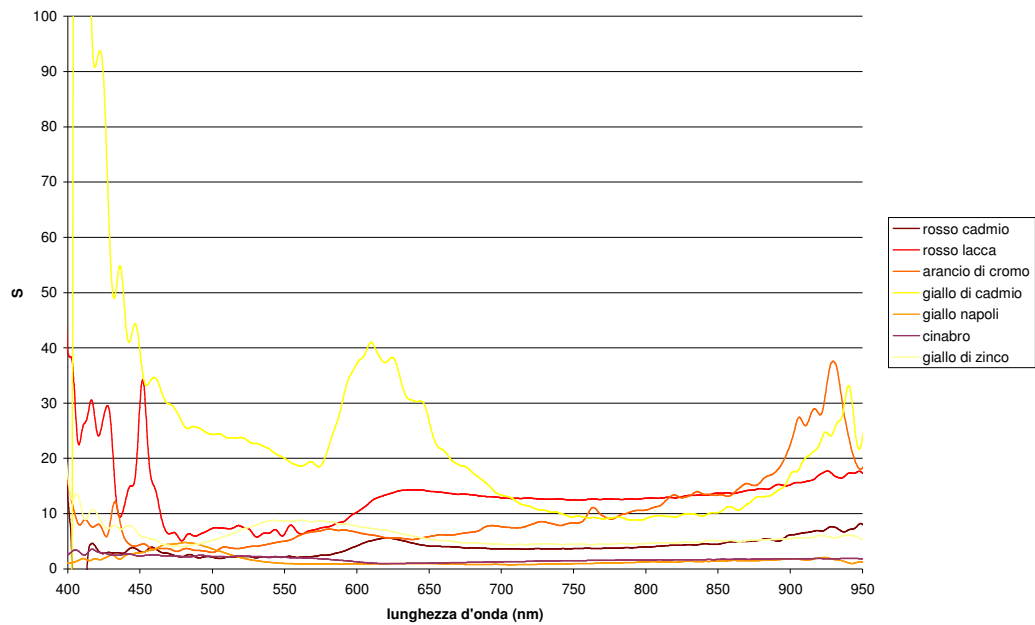


Fig. 8.20 – Coefficienti di scattering a meno di un fattore di scala  $S_w(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta giallo-rossa.

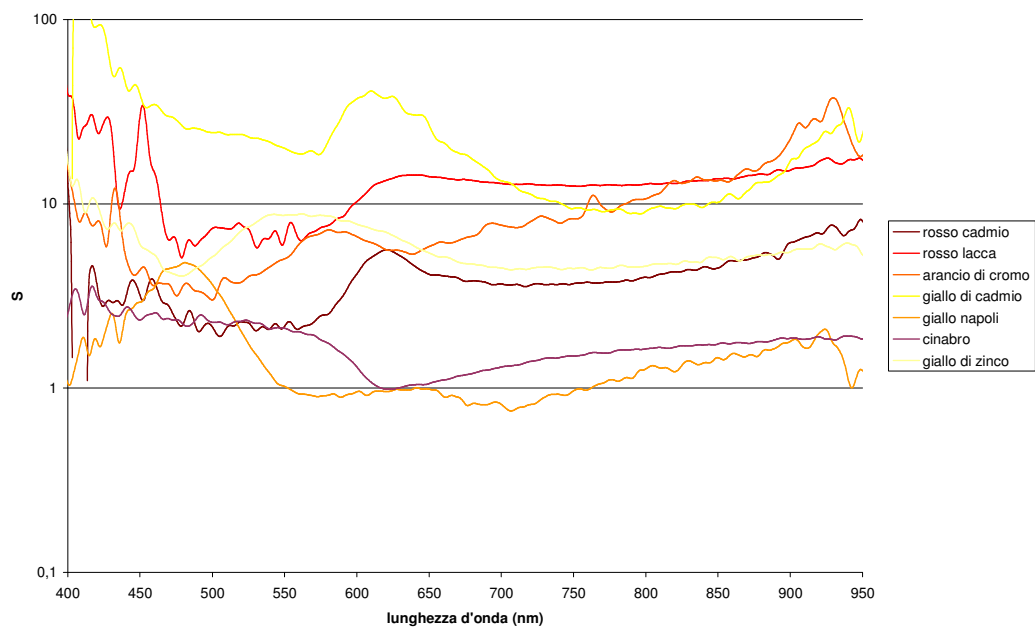


Fig. 8.21 – Coefficienti di scattering a meno di un fattore di scala  $S_w(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta giallo-rossa. Scala logaritmica.

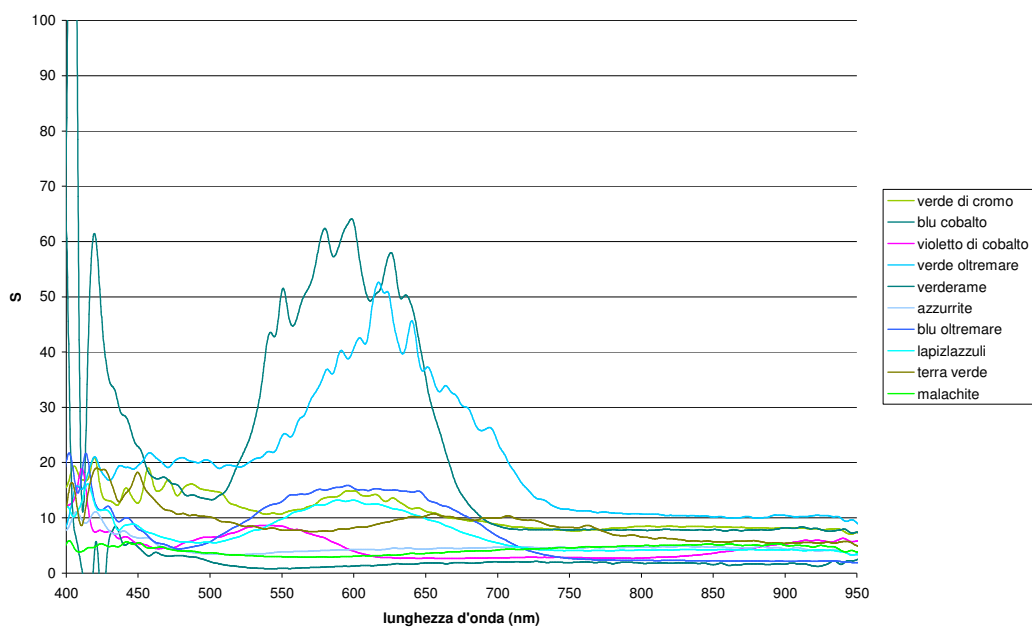


Fig. 8.23 – Coefficienti di scattering a meno di un fattore di scala  $S_w(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta blu-verde.

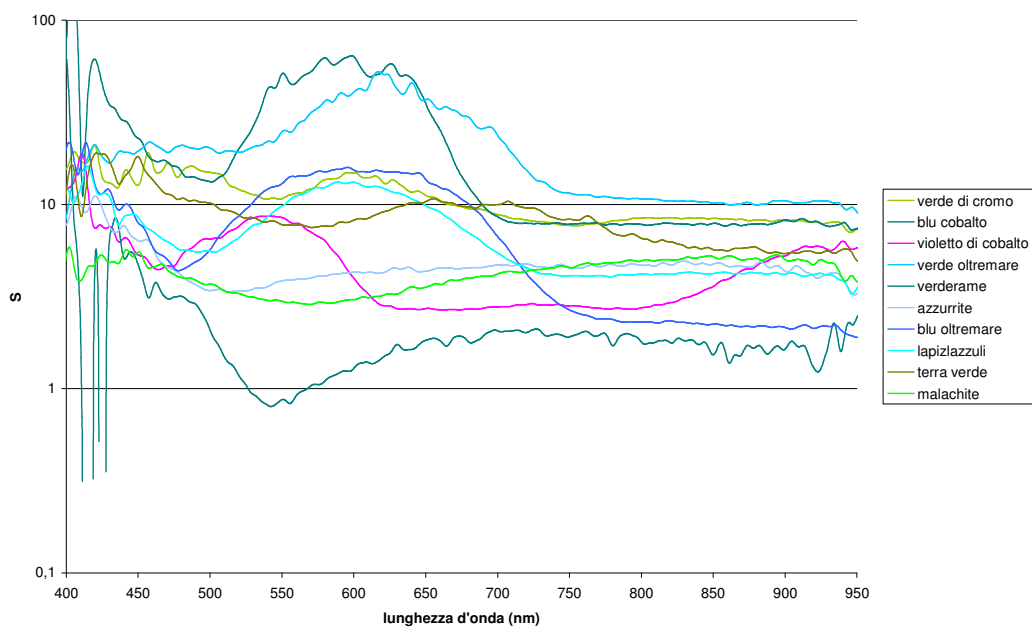


Fig. 8.24 – Coefficienti di scattering a meno di un fattore di scala  $S_w(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta blu-verde. Scala logaritmica.

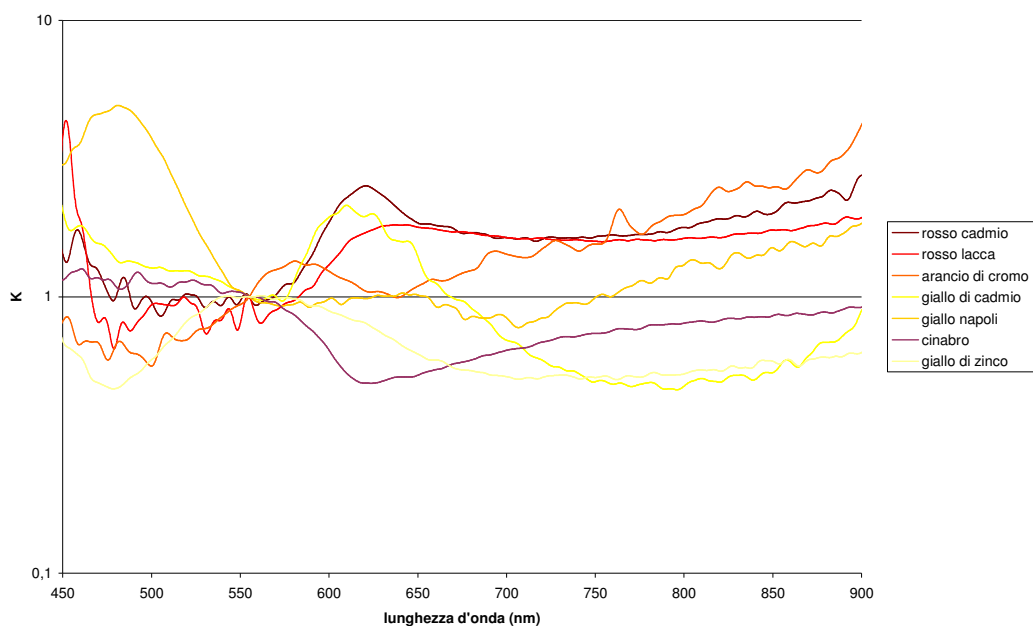


Fig. 8.25 – Coefficienti di scattering a meno di un fattore di scala  $S_W(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta giallo-rossa. Normalizzazione al valore 1 per la lunghezza d'onda di 555 nm.

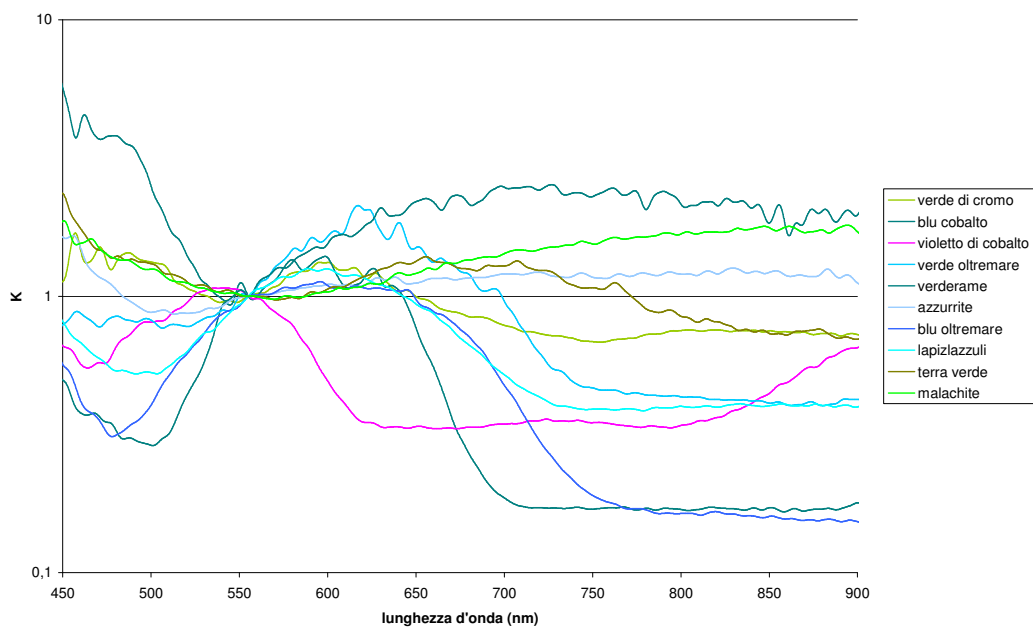


Fig. 8.25 – Coefficienti di scattering a meno di un fattore di scala  $S_W(\lambda)$  per i pigmenti dalla tinta blu-verde. Normalizzazione al valore 1 per la lunghezza d'onda di 555 nm.

1. gialli e rossi a spalla semplice, con K a spalla decrescente ed S a lieve spalla crescente nella banda intorno ai 550 nm
2. gialli a spalla con doppia concavità (giallo di Cadmio e giallo di Zinco), di natura sintetica e di produzione post-rinascimentale, per i quali K ha una spalla decrescente come gli altri pigmenti, mentre S ha un picco gaussiano nelle stesse lunghezze d'onda della spalla
3. pigmenti verdi: con minimo di assorbimento alle lunghezze d'onda attorno ai 450 nm, ma minimo di S attorno ai 550nm, per i quali lo spettro di riflettanza non assume un andamento monotono ma oscillante con più massimi locali
4. pigmenti azzurri: con minimo di assorbimento per lunghezze d'onda poco inferiori ai pigmenti descritti nel punto 3, ma per i quali si ha un andamento crescente del coefficiente di scattering nella zona centrale dello spettro: per questi pigmenti lo spettro di riflettanza ha un picco di riflettanza nella banda del blu ed una spalla a riflettanza crescente tra rosso ed IR.
5. pigmenti violetti, caratterizzati da un andamento di K che è dominante per la banda del visibile ma che viene a perdere relativamente importanza a favore del coefficiente S per le lunghezze d'onda oltre gli 800 nm. Il loro spettro è caratterizzato da vistosi picchi di riflettanza in uno spettro molto irregolare. [47] [48] [49]



## CAPITOLO 9

# REALIZZAZIONE DI UN SETUP PER MISURE DI RIFLETTANZA AD ALTA RISOLUZIONE

Nelle misure sperimentali degli spettri di riflettanza operati con la strumentazione standard mostrata nel capitolo 3 si è riscontrato, soprattutto nei casi di riflettanze basse, una incertezza sulla misura dello spettro che impedisce lo studio particolareggiato di alcuni lievi cambiamenti dello spettro dovuti a effetti secondari delle caratteristiche dei pigmenti ma che sono di grande interesse storico e fisico. Un esempio di applicazione non realizzabile con la strumentazione costituita da fibre ottiche e lampada ad incandescenza è l'osservazione delle differenze spettrali al variare della granulometria del pigmento, ma anche l'osservazione di mescolanze tra pigmenti colorati talvolta porta a piccole modifiche dello spettro di ordine inferiore all'errore sperimentale osservabile. Gli spettri ottenuti con la strumentazione standard possono avere talvolta errori di circa il 5%, e tali errori non comportano problemi di interpretazione degli spettri finché si studiano mescolanze di pigmenti con bianco (con campioni ottenuti a concentrazioni tra loro molto diverse) o si comparino tra loro strati pittorici realizzati con pigmenti differenti, ma non è affatto sufficiente per gli studi citati sopra. [50] [51]

È dunque necessario studiare una metodologia che permetta ad ovviare alle fonti di errore dell'apparato standard, che possono essere riconosciute in instabilità della sorgente, piccole differenze della geometria di incidenza-diffusione della luce anche se effettuate con la sfera integratrice, irregolarità della superficie del campione, messa a fuoco della luce proveniente dalla fibra sul campione, instabilità dovuta alle torsioni della fibra alle sue giunzioni. Migliorar questi punti deboli della tecnica spettrofotometrica permette di raggiungere, come vedremo, un

errore sulla misura di riflettanza di norma inferiore all'1%. Il modo più pratico ed immediato per stimare l'errore di misura è quello di ripetere misure dopo il reset degli apparati sperimentali in prove diverse sullo stesso campione e valutare la deviazione standard delle misure. [52] [53]

In questo capitolo si propone dunque un setup alternativo, certamente assai meno maneggevole di quello utilizzato sinora, e meno versatile, che allo stato di prototipo non è ancora trasportabile e con una sorgente costituita da laser bianco, quindi assai più pericolosa nell'utilizzo della tradizionale sorgente a incandescenza. I numerosi svantaggi nella praticità d'uso sono però compensati da una migliore ripetibilità di misura, una superficie di analisi ancora più piccola ed un'ottima precisione.

Lo studio di questo apparato è stato realizzato presso il FOM-institute AMOLF (Atomic MOLEcular Fysica di Amsterdam).

## 9.1 Setup

La necessità di ridurre gli errori di misura dovuta alle componenti del setup elencate sopra si traduce nella definizione di componenti alternative per la nuova strumentazione. Come sorgente viene utilizzato un laser bianco, quindi non monocromatico ma modulabile in potenza e di conseguenza anche nello spettro di emissione. In particolare è stato usato il Fianium (vedi fig. 9.1). Questo riesce ad emettere una potenza superiade ai 2 mW/nm di lunghezza d'onda in un range che alla massima espansione di banda arriva nel visibile a circa 400 nm (ma vedremo nell'analisi dati che l'intensità sufficiente a garantire un buon rapporto segnale-rumore si ha per lunghezze d'onda superiori ai 500nm); come limite massimo di emissione dello spettro si ha una intensità rilevabile nominalmente oltre i 2000nm. La potenza massima emessa complessivamente sulle diverse lunghezze d'onda è dell'ordine di 5 W, quindi molto più elevata di quella emessa da una sorgente alogena. Si è stati in grado di verificare che l'intensità garantisce un buon rapporto segnale-rumore nel range degli spettrofotometri utilizzati per le misure, quindi fino a 1700 nm. La luce emessa non è polarizzata, ma non è necessario nessuna richiesta specifica per le misure di riflettanza effettuate. Il sistema di raffreddamento è con ventola ad aria.

Il diametro del fascio laser (che dipende dalla lunghezza d'onda) uscente dalla fibra dello strumento è inferiore ai 2mm alla lunghezza d'onda di 633 nm (dati nominali), ma nel range utilizzato non vi è una importante variazione con la lunghezza d'onda.

La sfera integratrice (in blu nelle fig. 9.3 e 9.4) ha forma effettivamente sferica con diametro interno di 10,0 cm e internamente ricoperta di polvere di solfato di

bario in modo che la superficie si altamente scabra e diffondente. Presenta 4 fori a coppie diametralmente opposti. Una di queste coppie è utilizzata per far entrare il fascio laser e farlo incidere sulla superficie del pigmento, mentre ad un terzo foro viene connessa la fibra ottica. Il quarto foro viene tenuto chiuso con un opportuno tappo rivestito internamente di solfato di bario. I diametri dei fori sono tutti inferiori a 3-4 mm).

Un sistema di specchi ad inclinazione regolabile consente di deviare il fascio laser dall'uscita della fibra ottica del Fianium fino alla sfera integratrice.

Poiché l'intensità del fascio è molto alta si è ricorsi ad un filtro rotante per VIS-NIR regolabile in funzione dell'angolo di rotazione ed ad un diaframma in modo da ridurre ulteriormente la sezione del fascio laser. La parte di fascio riflessa da questi due elementi viene fatta incidere su un apposito beam stopper. Un ulteriore beam stopper a due posizioni viene posto appena dopo l'uscita della fibra in modo da consentire l'interruzione o il passaggio del fascio laser verso gli altri componenti del setup.

L'idea di base è quella di realizzare con la strumentazione presentata precedentemente una struttura fissa (e che quindi non risenta di errori dovuti al trasporto o spostamenti) nella quale il fascio non è trasportato verso il campione da una fibra ottica, ma essendo altamente collimato (data la sorgente laser) viene direttamente deviato attraverso l'ottica del setup fino all'ingresso della sfera integratrice. Dal punto diametralmente opposto si posiziona il campione, mentre a 90° rispetto alla direzione di questo fascio laser viene posta la fibra che raccoglie il fascio diffuso dal campione all'interno della sfera (fig.9.4 e fig. 9.5).

Questo apparato, per ragioni di sicurezza è inserito in una scatola nera che consenta di schermare il fascio laser qualora venisse inaspettatamente deviato (fig. 9.2).

Il posizionamento del campione è un altro punto critico. Infatti l'uso più sicuro del laser prevede che il fascio rimanga molto basso rispetto al piano di lavoro. Ciò sarebbe possibile nel caso in cui il fascio attraversa la sfera integratrice orizzontalmente. Di conseguenza in questo caso il campione dovrebbe avere la superficie posizionata perpendicolarmente al fascio e dunque in posizione orizzontale. Volendo studiare campioni di pigmenti in polvere questa posizione è però molto dannosa per la sfera integratrice in quanto la polvere di pigmento colorato, oltre ad avere il problema di stare in equilibrio in verticale, cadrebbe all'interno della sfera. È dunque necessaria una geometria alternativa, anche se più pericolosa: il fascio laser attraversa verticalmente la sfera integratrice ed il campione di pigmento sta alla base in posizione orizzontale.

Nonostante possa capitare una piccola contaminazione della sfera anche in questo caso, questo evento è assai meno probabile che nel posizionamento verticale, e dunque si è scelta questa geometria. Il fascio laser necessita dunque di tre deviazioni: la prima da orizzontale a verticale per portarlo all'altezza dell'imboccatura superiore della sfera; la seconda riflette il fascio in direzione

orizzontale fino a sopra il foro della sfera integratrice, e l'ultima deviazione lo riporta in direzione verticale fin dentro la sfera integratrice.

Tre specchietti posti a  $45^\circ$  rispetto alla direzione del fascio consentono questo percorso (fig. 9.4 e 9.5). la regolazione fine di questi tre specchietti è il punto più saliente dell'allineamento del setup in quanto è necessario non solo far entrare il fascio laser nella sfera, ma fare in modo che la attraversi, verticalmente, fino ad uscire dal foro diametralmente opposto (ossia quello dove verrà posizionato il campione).

Per rendere meno pericoloso il percorso del fascio si dispongono il filtro ed il diaframma prima delle deviazioni degli specchi.

Il campione viene posizionato sotto al sfera integratrice. Per far sì che non si necessario muovere la sfera integratrice e compiere per ogni misura di riflettanza un nuovo allineamento è stato predisposto un sistema con una piccola piattaforma mobile nelle tre coordinate cartesiane che consenta. Una volta disposto il campione in una posizione lontana dalla sfera in modo da non toccarla, di portarlo attraverso la regolazione della posizione, sempre in corrispondenza del foro di uscita del laser. In questo modo è stata per tutti i campioni garantita la stessa geometria di misura. I campioni vengono montati su un piccolo portacampioni metallico costituito da un dischetto forato (diametro del foro circa 8mm) con sottostante una scanalatura ed una vite per il fissaggio del campione. Tutti i campioni in polvere e in stesura ad olio sono stati fissati a questo portacampione. In questo modo è stata garantita per tutti i campioni la stessa distanza della superficie da misurare dal filo del foro di uscita del laser. Questo accorgimento permette di ridurre l'errore di shift verticale dello spettro di riflettanza dovuta a diverse geometrie di misura dei diversi campioni.

Infine si è fatto in modo, grazie all'immobilità della parte ottica del setup, che la fibra ottica che raccoglie la radiazione dalla sfera integratrice non venisse mossa durante un set di misure, impedendo così alcun tipo di torsione alla fibra. Le fibre utilizzate sono del modello QP600-2 CIS-BX (colore identificativo rosso). La fibra ottica porta così la radiazione allo spettrometro Ocean optics. Sono stati utilizzati due differenti modelli a seconda del range analizzato: per il range 500-1000nm si è utilizzato l'Ocean Optics USB4000, mentre per la banda 900-1100 nm è stato usato l'Ocean Optics NIR-512.

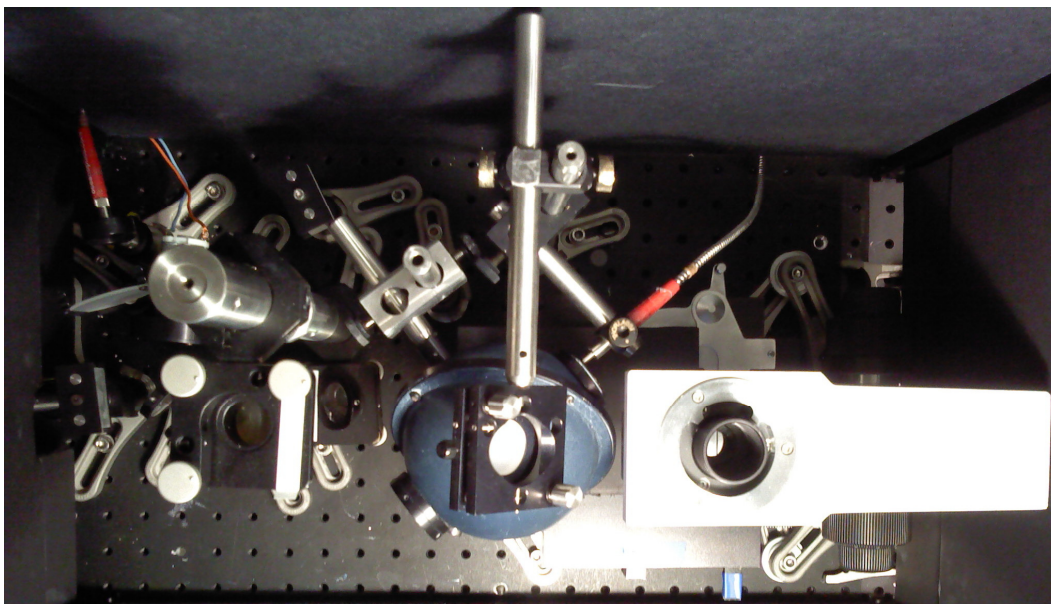
L'interfaccia di analisi spettrale utilizzata di default è stata quella della stessa Ocean Optics (OOIBase), in particolare per il tipo di analisi mostrato nel paragrafo successivo.



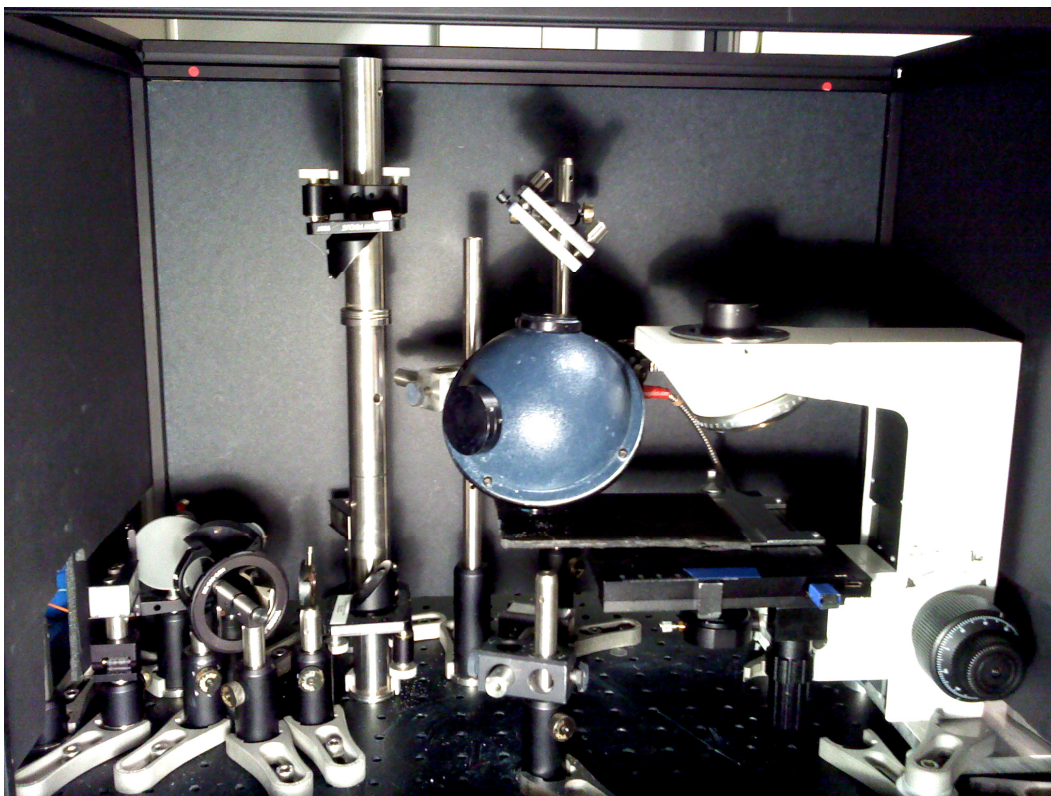
Fig. 9.1 – Laser Fianium a spettro variabile (bianco) usato come sorgente luminosa nel setup.



Fig. 9.2 – box di sicurezza ottica contenente l'intero setup di misura con esclusione del laser (fascio in arrivo dalla fibra ottica visibile a sinistra).



*Fig. 9.3 – Setup ottico per riflettanze a 8 misure contenuto nel box di sicurezza – vista dall’alto*



*Fig. 9.4 – Setup ottico per riflettanze a 9 misure contenuto nel box di sicurezza – vista di fronte*

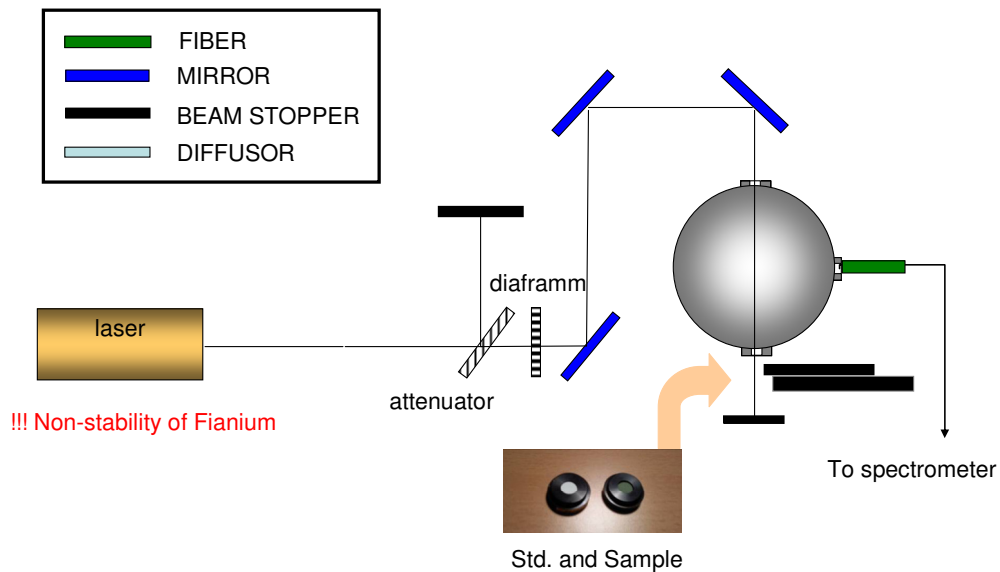


Fig. 9.5 – Schema del setup adottato per misura di riflettanza senza monitoraggio dello spettro laser.

## 9.2 Sistema a misura singola

Il modo più semplice per ottenere misure di riflettanza con questo setup è seguire lo stesso iter utilizzato per il setup tradizionale. Una volta registrati lo spettro del bianco (usando un campione di solfato di bario liscio depositato in polvere su vetrino (vedi paragrafo 9.4) e lo spettro del fondo (nero omettendo il campione al foro inferiore della sfera ma facendo attraversare la sfera al fascio laser) si procede alla misura dello spettro di riflettanza del campione, posto nelle stesse condizioni geometriche dello standard bianco.

Il problema che è stato osservato in questa disposizione è uno shift periodico per nulla trascurabile di tutto lo spettro di riflettanza.

Infatti, poiché è importante che sui campioni assorbenti non incida troppa energia che appunto, assorbita dal campione, li danneggia (causando bruciature dell'ordine del diametro del laser) è stato testato il valore massimo di potenza che un campione nero può assorbire senza essere danneggiato: questa operazione è stata effettuata per campioni posti nel setup privo di sfera integratrice (per motivi di spazio nel posizionamento del potenziometro del fascio) e quindi può anche essere esteso alla geometria del setup mostrata prima. Il valore soglia oltre il quale si osservano modifiche del campione è stato, sia per le poveri che per le stesure ad olio su carta, di circa 50 mW. Oltre questo valore per i campioni più scuri si

rischia una bruciatura irreversibile del campione e dunque la non adattabilità di questo setup ai beni culturali in quanto renderebbe tale tecnica spettrofotometrica distruttiva. Invero per i campioni più chiari questo limite di sicurezza si alza ulteriormente essendo minore la porzione di radiazione assorbita, ma conviene tenere come limite di riferimento quello più basso osservato.

Per ridurre l'intensità del fascio laser si utilizzano il filtro a ruota e il diaframma discussi nel paragrafo precedente. Il fascio di bassa potenza che giunge fino al campione però non ha una intensità sufficiente per ottenere una buona distinzione segnale-rumore in brevi tempi per cui è necessario utilizzare tempi di integrazione del segnale piuttosto elevati (almeno 1-2 secondi). In queste condizioni lo shift verticale osservato negli spettri è attribuibile ad uno spostamento a monte nella emissione di luce laser del Fianium. Infatti, osservando il cambiamento dello spettro si osserva uno shift sempre nella stessa direzione (aumento o diminuzione) che cambia tendenza con un periodo di circa 20 minuti). Osservandolo invece non su scala mediata di alcuni secondi, ma su scala temporale dell'ordine del millisecondo si osserva una variabilità ancora più grande e casuale (ma che veniva mediata nel caso di tempi di integrazione dell'ordine di 1.2 secondi). Questa evidente instabilità di emissione del Fianium rende del tutto inutile il setup ad alta precisione che è stato predisposto precedentemente, in quanto si riesce ad ottenere un ottimo spettro di riflettanza ma non si è in grado di valutare il fattore di scala che causa lo shift verticale e quindi non si riesce ad ottenere una misura precisa e ben definita. Le bande in lunghezza d'onda di maggior criticità sono quelle di picco di emissione del laser, e trattandosi di laser bianco queste dipendono dalla potenza a cui è stato regolato il laser (e quindi dal colore della luce emessa dal laser). Questa, con l'aumentare della potenza, passa da radiazione totalmente infrarossa a luce rossa, arancione, gialla ed infine bianca poiché di volta in volta si aggiungono allo spettro di emissione lunghezze d'onda sempre più corte. Un esempio di come cambia la forma dello spettro di emissione del laser in funzione della sua regolazione di potenza in uscita è mostrato nella figura 9.6. Si nota come la diversa sensibilità dello spettrometro nelle diverse bande di misura porti a deformazioni dello spettro, ma queste sono comunque tenute in conto nella misura attraverso appunto la calibrazione sul campione di standard bianco.

Come conclusione possiamo dunque dire che il metodo di misura diretta dello spettro di riflettanza con il Fianium non consente una sufficiente precisione, in quanto il tempo che trascorre tra la calibrazione dell'apparato con lo standard bianco e la misura del campione vero e proprio, essendo superiore di norma ai 15-20 secondi, non permette di avere la stessa intensità di fascio incidente nei due casi. In altre parole in meno di 20 secondi il sistema perde la calibrazione e dunque è impossibile stabilire il vero spettro di riflettanza del campione. È necessario dunque progettare un sistema che riesca a monitorare la variabilità dell'emissione della sorgente, e questo secondo metodo, più articolato ma assai più preciso viene mostrato nel paragrafo successivo.



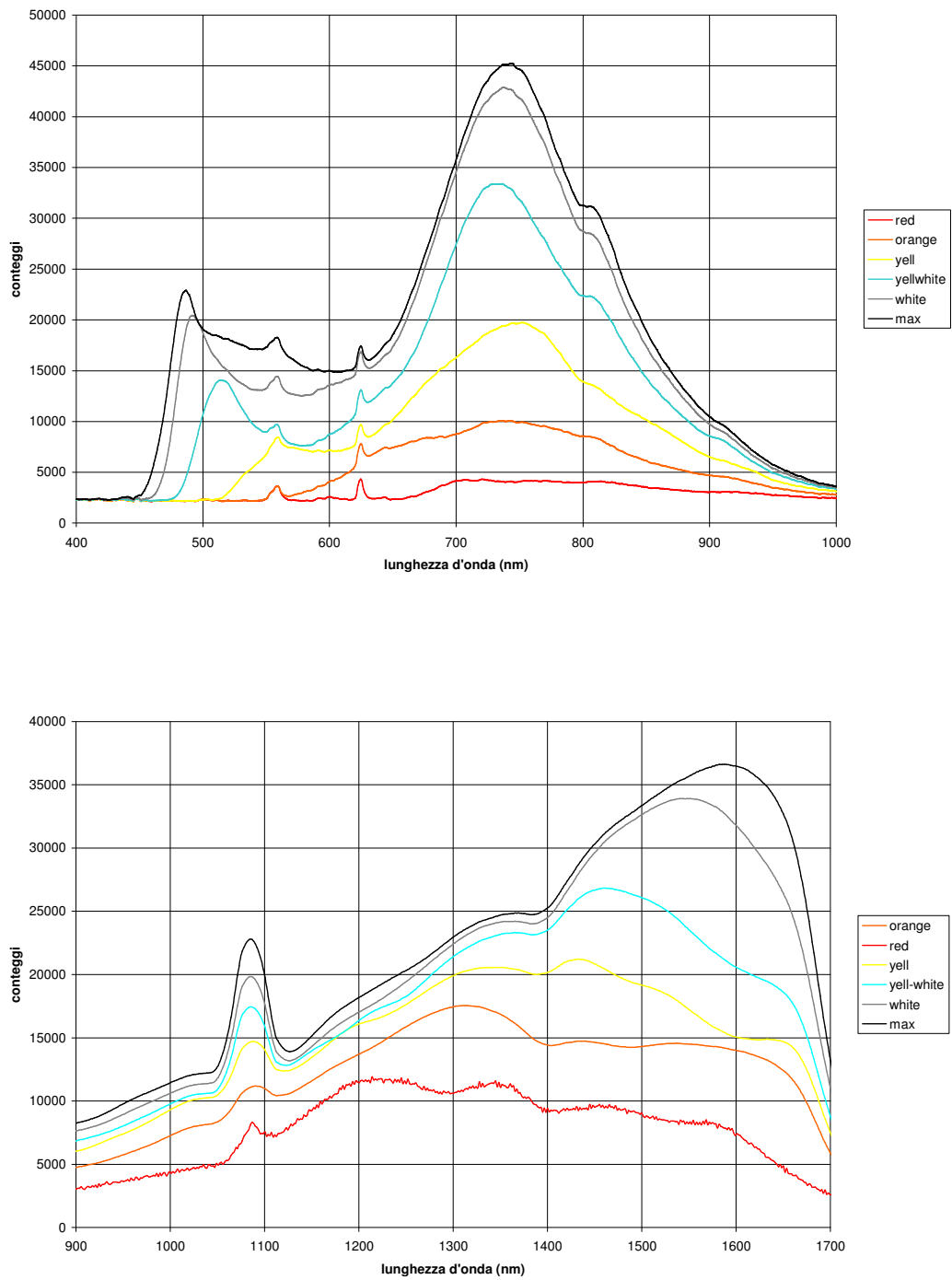


Fig. 9.6 – Spettri di emissione del laser al variare della potenza misurate con spettrofotometro a range 400-1000 nm (sopra) e con spettrofotometro a range 900-1700 nm (sotto)

### 9.3 Sistema ad alta risoluzione ad 8 misure

Ricostruire la perdita di calibrazione della sorgente vuol dire avere uno strumento che monitora lo spettro di emissione della sorgente nel momento in cui viene presa la misura di riflettanza sul campione. Per tale ragione si è pensata ad una ulteriore modifica dell'apparato in modo da avere un secondo spettrofotometro dedicato alla misura dello spettro di emissione della sorgente. Per poter analizzare lo spettro contemporaneamente alla riflettanza del campione è necessario inserire nell'apparato un componente in grado di dividere in due parti il fascio laser: una continua ancora ad arrivare alla sfera integratrice ed al campione; l'altro viene mandato direttamente allo spettrofotometro dedicato alla misura dello spettro della sorgente. Questo elemento è un elemento vitreo semiriflettente ma trasparente anche nell'infrarosso; inclinato di un opportuno angolo riflette alle due superfici parallele che lo caratterizzano una parte del fascio incidente, trasmettendo la rimanente. La parte trasmessa viene mandata alla sfera integratrice; i due raggi riflessi vengono uno fermato con uno stopper nero, mentre l'altro mandato verso la fibra ottica. Per attenuarlo viene usata una superficie scabra traslucida di vetro: in questo modo il fascio viene diffuso oltre la superficie nelle varie direzioni perdendo di coerenza e di intensità nell'angolo solido dove viene posta la fibra ottica. In questo fascio però si presenta il fenomeno dello spakle, ossia presenza casuale di picchi di interferenza costruttiva e distruttiva che rendono lo spettro misurato molto poco livellato: per ovviare tecnicamente a questo fenomeno si utilizza un secondo disco smerigliato traslucido ma posto in rotazione con un opportuno motorino. In questo modo le frange spaziali di interferenza si spostano nel tempo e integrando su un tempo già dell'ordine dei 10 millisecondi si è in grado di ottenere uno spettro che non risente del fenomeno degli spakle. In conclusione il setup risulta quindi disposto secondo lo schema di fig. 9.7.

Con questo apparato è dunque possibile ottenere in contemporanea lo spettro della sorgente e quello del campione raccolto dalla sfera integratrice, secondo diverse normalizzazioni. Per ciascuna misura è dunque possibile fare questo confronto, sia essa relativa al campione, sia relativa allo standard bianco oppure al fondo.

Entrano ora in gioco dei tempi tecnici di sostituzione del campione: per sostituire il campione avendo il tempo di prepararlo e sistemarlo al meglio nella posizione di misura è necessario un tempo di almeno un minuto; per misurare il segnale di fondo appena prima o appena dopo aver registrato lo spettro del campione bastano invece pochi secondi: infatti il dispositivo con porta campione a vite permette di far slittare il campione lontano dal foro inferiore della sfera senza toccare direttamente l'apparato in pochi secondi. Liberato il foro inferiore il raggio laser collimato attraversa la sfera andando a fermarsi su un beam-stopper posizionato sotto la sfera integratrice.

Ora è però necessario ridefinire il calcolo necessario per ottenere la riflettanza del campione: con il sistema precedente che impiegava un solo spettrofotometro la

relazione a cui si faceva ricorso era la consueta, che riportiamo di seguito:

$$(9.1) \quad R_{\%} = \frac{I_{sample} - I_{dark}}{I_{std} - I_{dark}} \cdot 100$$

Invece delle intensità rilevate ora dobbiamo sostituire quelle corrette per la calibrazione con lo spettro di emissione della sorgente nel momento di misura di ciascuna delle intensità riportate nella formula 9.1. per essere ulteriormente precisi conviene anche andare a definire due diversi spettri del fondo, uno registrato appena prima dello spettro dello standard, ed il secondo appena prima dello spettro del pigmento. Infatti questi spettri vengono registrati in meno di 15 secondo, tempo da considerarsi ragionevole per non avere una grande variazione di intensità della sorgente. La formula 9.1 viene così corretta a:

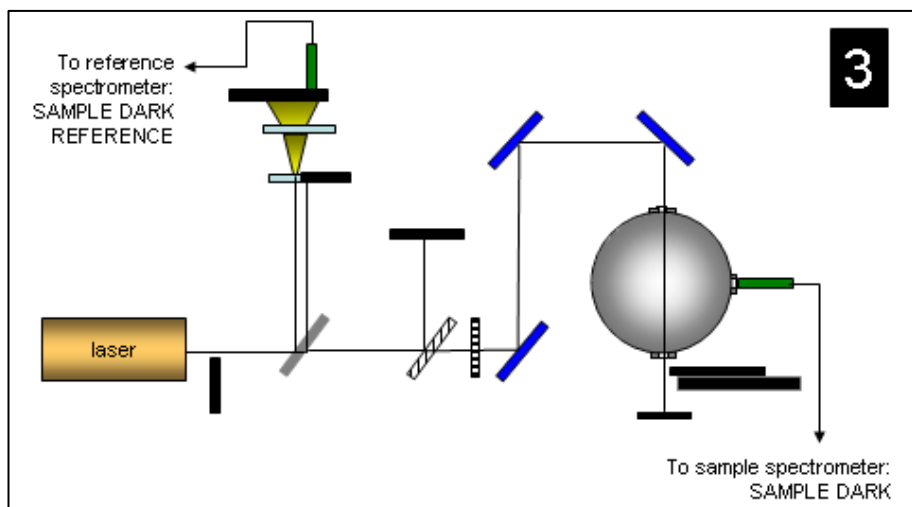
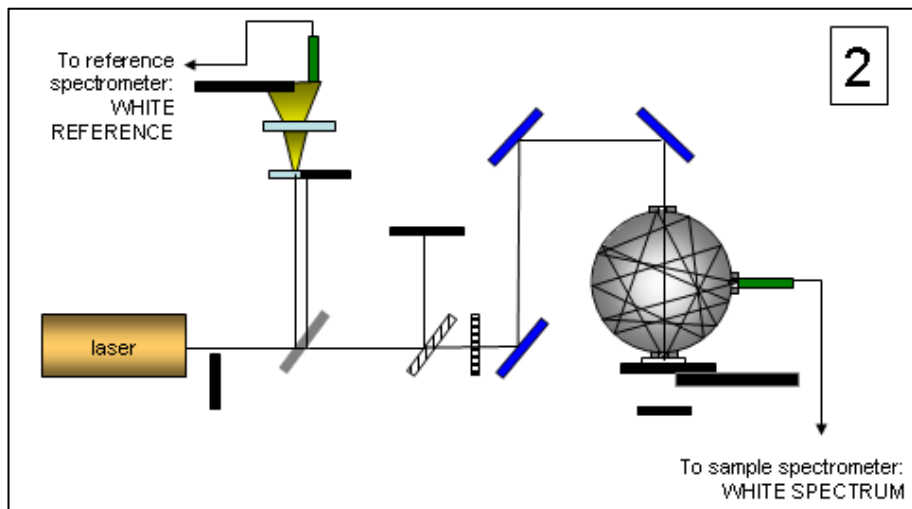
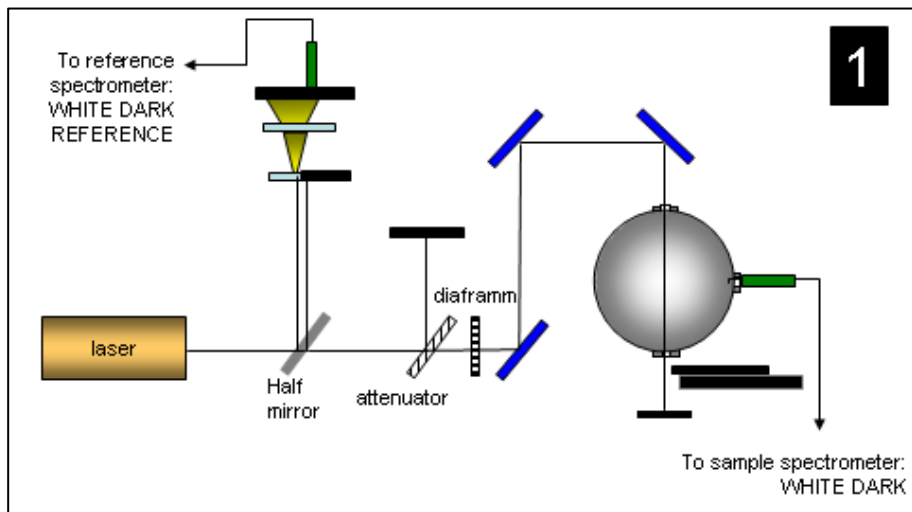
$$(9.2) \quad R_{\%}(corr) = \frac{\frac{I_{sample} - I_{sample\ dark}}{I_{ref\ sample} - I_{ref\ sample\ dark}}}{\frac{I_{std} - I_{std\ dark}}{I_{ref\ std} - I_{ref\ std\ dark}}} \cdot 100$$

Che può essere scritta nella più conveniente forma:

$$(9.3) \quad R_{\%}(corr) = \frac{I_{sample} - I_{sample\ dark}}{I_{std} - I_{std\ dark}} \left( \frac{I_{ref\ std} - I_{ref\ std\ dark}}{I_{ref\ sample} - I_{ref\ sample\ dark}} \right) \cdot 100$$

Dove i pedici si riferiscono alle seguenti misure:

- *sample*: intensità relativa al campione
- *sample dark*: intensità del fondo misurato appena prima del campione
- *ref sample*: spettro di riferimento della sorgente registrato in contemporanea a quello del campione
- *ref sample dark*: spettro di riferimento della sorgente registrato in contemporanea al fondo del campione – in questo caso la radiazione dovuta alla sorgente viene bloccata prima di entrare nella fibra, così da misurare solamente il fondo dovuto al rumore elettronico



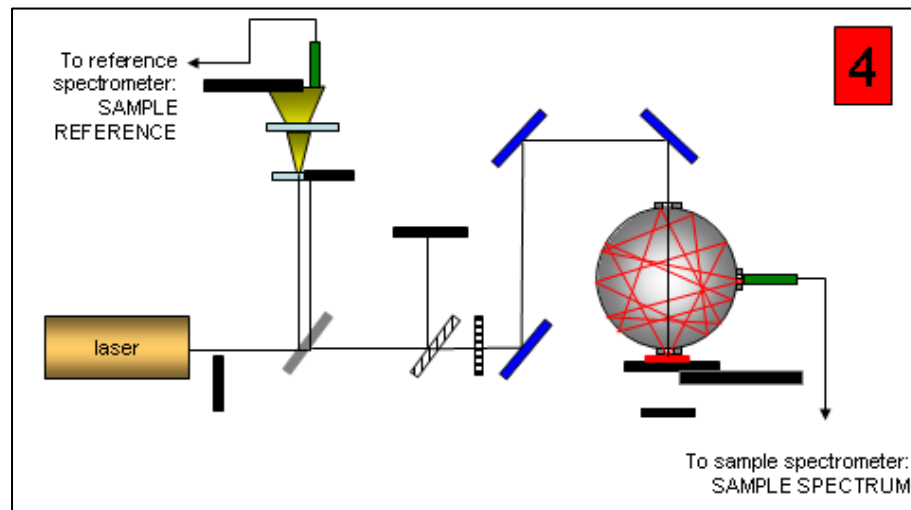


Fig. 9.7 - 9.8 - 9.9 – 9.10 – Schema dei 4 step di misura per la determinazione dello spettro di riflettanza a 8 misure. La legenda dei colori dei componenti ottici è la stessa della fig. 9.6.

- *std*: intensità relativa al campione di solfato di bario
- *std dark*: misura del rumore di fondo della fibra che raccoglie la radiazione dalla sfera integratrice in assenza di campione appena prima della misura dello standard di solfato di bario
- *ref std dark*: spettro di riferimento della sorgente misurato in contemporanea al rumore di fondo preso appena prima della misura dello spettro standard di riferimento
- *ref. std*: spettro di riferimento della sorgente misurato in contemporanea allo spettro standard di riferimento.

La sequenza delle misure deve dunque necessariamente essere svolta secondo un ordine preciso e ben programmato, al fine da non evitare confusioni tra spettri molto simili ma che possono portare ad errori non di secondo ordine nella determinazione della riflettanza del pigmento. Si tratta in totale di 8 misure di intensità che elaborate attraverso al formula 9.3 restituiscono la miglior stima possibile della riflettanza del pigmento. Attraverso misure ripetute a distanza e dopo lo spegnimento dell'intero setup si è potuto concludere che l'errore sulla riflettanza percentuale che si commette con questa metodologia è non superiore all'1%. Dunque si tratta di un ottimo strumento per ottenere misure ad alta

precisione che permettano di studiare situazioni sperimentali che causano piccole variazioni di riflettanza ma di grande interesse.

Riepilogando le 8 misure vengono registrate a coppie in 4 step consequenziali, come mostrato nelle fig. 9.7 - 9.10.

- *Step.1* – (fig.9.7) misura del fondo nella sfera integratrice ed in contemporanea del rumore di fondo dovuta alla sola elettronica dello spettrofotometro di riferimento per la misura dello spettro di sorgente. Il foro inferiore della sfera è libero.

*Intervallo* di meno di 15 secondi per spostare in posizione corretta sotto la sfera il campione di standard bianco (usando la piattaforma mobile)

- *Step.2* – (fig. 9.8) misura dello spettro dello standard in uscita alla sfera integratrice ed in contemporanea misura dello spettro della sorgente

*Intervallo* di meno di un minuto per spostare la piattaforma mobile e preparare sulla piattaforma il campione colorato.

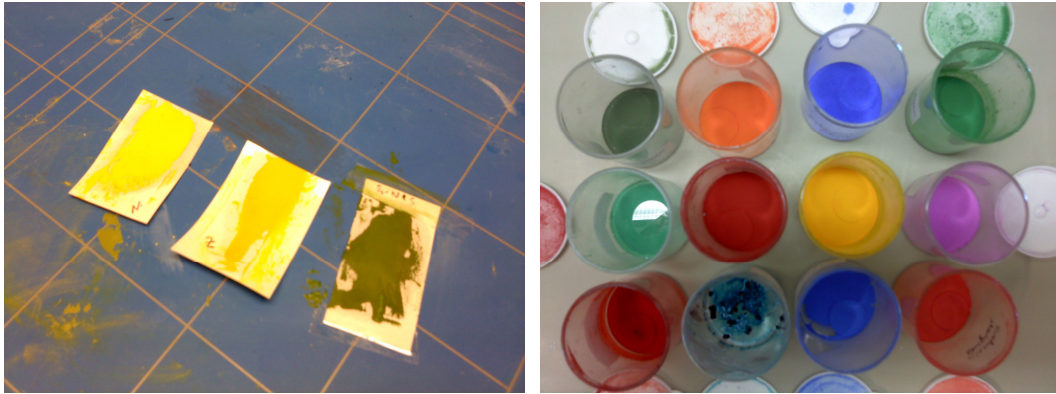
- *Step 3* – (fig. 9.9) misura del fondo esattamente come nello step 1, ma che verrà catalogato come fondo relativo al campione colorato

*Intervallo* di meno di 15 secondi per spostare in posizione corretta sotto la sfera il campione colorato

- *Step 4* – (fig. 9.10) misura dello spettro del campione (attraverso al sfera integratrice) e del relativo spettro della sorgente.

Il dott. Patrick- Johson (AMOLF Institute) ha approntato in Labveiw un programma in grado di registrare in contemporanea lo spettro preso dalla sfera integratrice e quello dallo spettrofotometro dedicato alla sorgente, catalogando ciascuno dei 4 step così da alleggerire di molto le operazioni di elaborazione dati e restituire direttamente il valore di riflettanza relativo al campione.

Sottolineiamo infine che questa procedura si basa su strumentazioni raffinate, delicate e anche costose, necessitando di due spettrofotometri (meglio se di stesso modello e range, ma non necessariamente potendo ottenere una sincronizzazione dei dati registrati dai due spettrofotometri per lunghezze d'onda differenti attraverso un algoritmo di interpolazione) ed un laser, oltre a delicate ottiche disposte in un sistema protetto da box e fisso. Questo sistema dunque è adatto solamente per studi di laboratorio effettuati su campioni preparati ad hoc e non si presta in questa veste ad un utilizzo sul campo semplice e sicuro. Senza dubbio è possibile studiare versioni più maneggevoli, ma la presenza della sorgente laser e di un sistema ad ottiche fisse quindi con facio laser scoperto, rende difficile una semplice modellizzazione di un sistema portatile basato su questo setup.



*Fig. 9.10 – (sinistra), stesure con spatola su carta in fase di asciugatura; (destra) sedimentazione ed essiccazioni delle polveri in acqua su vetrino. Nel recipiente basso e secondo da sinistra si distingue la cristallizzazione del pigmento verderame. Nel recipiente primo a sinistra della seconda fila si nota il riflesso di vetrino non coperto di pigmento: il caso della malachite che non rimane attaccata alla superficie del vetro.*

#### 9.4 Campioni

L'ultimo elemento che portava errore nella misura della riflettanza era costituito dal campione: infatti la disomogeneità del campione nel caso di mescolanze, l'irregolarità della superficie nel caso di campioni in polvere e la possibile presenza di olio in eccesso nel caso di campioni a stesura potevano condizionare la misura di riflettanza ed in particolare la casualità di queste caratteristiche rendeva di fatto irripetibile ogni singola misura una volta spostato il campione dalla posizione in cui era stata effettuata la misura pretendente.

Per ovviare a questi problemi sono stati necessari dunque particolari accorgimenti che migliorassero la qualità del campione da misurare, oltre ad andare incontro alle esigenze di spazio del setup creato.

In primo luogo non sono dunque più possibili campioni realizzati su grandi tavole come nel setup tradizionale, ma dimensione del campione deve essere molto limitata. In particolare si considera ottimale un campione che complessivamente (incluso anche il supporto) non superi lo spazio occupato da un cerchio di diametro di 4 cm. Inoltre vista l'ottima collimazione del fascio laser, e la presenza di un diaframma a ridurre ulteriormente la sezione del fascio incidente (che sul campione ha valore inferiore ad 1 mm<sup>2</sup> consente di poter utilizzare campioni di piccole dimensioni. Sono stati realizzati in questo caso campioni di forma circolare e diametro di 15 mm.

I campioni in polvere sono stati realizzati attraverso un meccanismo di sedimentazione di polvere dispersa in acqua distillata sub di un vetrino sottile. In questo modo si è potuto osservare facilmente se un campione è sufficientemente spesso da poter essere considerato coprente. Inoltre il processo di sedimentazione consente di ottenere una superficie molto omogenea e il più piana possibile, compatibilmente con le dimensioni delle particelle.

Questo metodo funziona molto bene per particelle che non subiscono mutamenti chimici in acqua mentre non funziona ad esempio per la polvere di verderame che invece tende a cristallizzare e quindi a non formare uno stato omogeneo. (fig. 9.10 – destra). Inoltre si è osservato che polveri di origine minerale come azzurrite e malachite non rimangono vincolate al supporto vitreo per cui la conservazione del campione risulta praticamente impossibile. I tempi necessari per la sedimentazione dipendono dalla quantità d'acqua presente nel contenitore con in fondo il vetrino e dalla temperatura nell'ambiente, parametro dalla quale dipende l'evaporazione. Il processo di sedimentazione è stato svolto sotto cappa a temperatura ambiente di  $15^{\circ}$ , come previsto dalle norme di laboratorio olandesi, ed in queste condizioni si è potuto ottenere campioni idonei alla misura di riflettanza in un tempo di 4-5 giorni. Aumentando un poco la temperatura (appoggiando dunque il campione su un piccolo fornello elettrico) si può ridurre il tempo di attesa per l'essiccazione a circa 3 giorni. Si consideri un'altezza iniziale di acqua con pigmento in dispersione di circa 2 cm., ed una concentrazione variabile a seconda del pigmento. I pigmenti più densi si depositano in modo molto più rapido di quelli poco densi, ma è comunque necessario attendere l'evaporazione completa senza aspirare nulla dal contenitore, in quanto le particelle depositate risentono del flusso del liquido aspirato e si muovono creando depositi non omogenei. Usare livelli d'acqua inferiori ai 2 cm non consente una buona sedimentazione alle concentrazioni necessarie per ottenere uno spesso coprente sul vetrino. Un ulteriore accorgimento per evitare disomogeneità nel campione è quello di rialzare un poco il vetrino sul quale si vuole sedimentare la polvere rispetto al fondo: in tal caso il moto delle particelle che vanno depositandosi non risentono di deviazioni a fine corsa nella fase di sedimentazione.[54]

Le stesure ad olio sono invece state realizzate a mano con attenzione a due particolari: in primo luogo evitare eccessi di olio sulla superficie, ed in secondo luogo ottenere, anche se attraverso una stesura a mano con spatola, una superficie liscia ed omogenea. Il primo problema è stato risolto testando differenti substrati in materiali diversi: se il pigmento viene steso sul vetro si ottiene una superficie liscia ma l'olio in eccesso rimane nel campione; utilizzando parafilm l'olio si disperde più facilmente ma la deformabilità del substrato non permette una superficie omogenea; la tela è molto irregolare e quindi, anche se assorbe l'olio in eccesso, non dà come risultato una superficie omogenea. L'alluminio e in metalli in genere mantengono la quantità di olio in eccesso sul campione. Il substrato



migliore, anche se inaspettatamente molto comune, è stata la carta. Sono stati testati tre tipi diversi di carta: carta a media grammatura, carta velina e carta di tipo riciclato. Delle tre la migliore si è rivelata la carta tradizionale: infatti la carta velina assorbendo l'olio in eccesso forma grinze, mentre la carta riciclata ha una colorazione che altera il colore del campione. La carta bianca tradizionale invece ha la proprietà di assorbire l'olio in eccesso e, essendo molto liscia, anche la stesura del colore con la spatola, se fatta con attenzione, permette di ottenere una superficie del campione molto liscia ed uniforme. I tempi di asciugatura sono anche in questo caso, se effettuati sotto cappa a temperatura di 15°, di circa 5 giorni. Questo dato sembra contrastare in effetti con studi storiografici che descrivono ad esempio nel caso dei pittori fiamminghi la tecnica della velatura. Questa si basa sulla realizzazione di sottili strati di colore ad olio molto diluito da realizzarsi uno dopo l'altro dopo che il precedente è asciugato. La letteratura riporta che il tempo di attesa è di norma un giorno. Ci si potrebbe dunque chiedere perché nei campioni di laboratorio così realizzati sono necessari tempi più lunghi, contestando dunque alla tecnica con cui si realizzano di non essere la stessa usata tradizionalmente. In effetti si tratta di due tecniche simili ma con due diversi fattori: prima di tutto la temperatura di asciugatura è ben differente: la bassa temperatura rallenta il processo di asciugatura; in secondo luogo è lo spessore a fare la differenza: mentre nella tecnica a velatura lo spessore è molto piccolo, nei campioni a stesura si è in primo luogo cercato di ottenere uno spessore coprente, e quindi molto superiore a quello delle velature semitrasparenti tipiche della pittura fiamminga.][55] [56] [57]

Infine data la piccola dimensione del campione conviene realizzare una stesura a mano di dimensioni più grandi così che, una volta avvenuta l'asciugatura, sia possibile selezionare una o più parti idonee ad essere utilizzate come campione (fig.9.10 – sinistra)..

## 9.5 Sutura di spettri a diverse bande

Durante il periodo di misura svolto presso i laboratori dell'AMOLF si è avuto a disposizione tre diversi tipi di spettrofotometri: il primo (A) nel range 400-900 nm, il secondo (B) nel range 300-1100 nm (con minor risoluzione) ed il terzo (C) nel NIR 800-1700 nm. Solamente del primo tipo di spettrometro se ne avevano a disposizione due esemplari uguali così da poter realizzare l'apparato necessario per il sistema ad otto misure, e quindi si hanno misure ad alta precisione nel range 400-900nm circa. Per avere misure dello spettro nella banda successiva si è utilizzato il terzo spettrofotometro, ma nella modalità a misura semplice. I dati risultanti da questa seconda misura non sono in realtà scarsi, ma in prima approssimazione sono caratterizzati da un errore di scala dovuto al cambio di

intensità della radiazione incidente. In una piccola banda (800-900 nm) gli spettri ad alta definizione forniscono dati di riflettanza che possono essere presi come riferimento per una calibrazione a posteriori del grafico di riflettanza delle lunghezze d'onda superiori. Prendendo come riferimento la lunghezza d'onda di 880 nm, che per entrambi gli spettrofotometri è lontana dalle lunghezze d'onda critiche (cioè quelle per cui il segnale di intensità osservato non è affidabile), si può dunque correggere lo spettro di riflettanza per le lunghezze d'onda da 880nm a 1700 nm con la relazione seguente:

$$(9.4) \quad R_{corr}(\lambda) = \frac{R_A(880)}{R_C(880)} \cdot R_C(\lambda)$$

Dove con  $R(880)$  si intende il valore di riflettanza dello spettro alla lunghezza d'onda di 880 nm misurato con lo spettrofotometro A oppure C.

In questo modo si possono connettere gli spettri eseguiti con le due diverse metodologie ad ottenere un unico spettro a buona precisione, anche se le misure in IR non sono ottenute direttamente con il metodo ad otto misure. Ovviamente la precisione in questa banda è minore che utilizzando il metodo ad otto misure direttamente, ma tuttavia può essere considerata molto buona.

## 9.6 Risultati: spettri di riflettanza di pigmenti puri nella banda 400-1700 nm

Il metodo ad otto misure utilizzato nel range 400-880 nm unitamente a quello a singola misura con la correzione 9.4 nella banda 880nm-1700nm permette di ottenere un buono spettro nella regione del VIS-NIR. La sorgente laser ottenuta con il Fianium è caratterizzata da uno spettro di intensità sufficientemente alta per avere un segnale pulito in tutto questo range. I campioni in polvere e stesi su carta ottenuti con spessore coprente sono tutti della stessa dimensione (diametro 15mm) e per essere misurati tutti nelle stesse condizioni geometriche sono di volta in volta inseriti in porta campioni che posti a contatto con il foro inferiore della sfera integratrice lasciano tra il campione e il foro una distanza di circa 1mm, sufficiente affinché i campioni in polvere non rischino di sporcare all'interno la sfera integratrice in caso di contatto ma anche tale da non avere apprezzabili cambiamenti nello spettro di riflettanza rispetto a quello che si otterrebbe con contatto diretto di campione con la sfera integratrice.

Le misure riportate nelle fig. 9.11, 9.14, 9.17 e 9.20 si riferiscono appunto a questi campioni, riportando prima i campioni di polveri colorate pure in polvere depositata e di seguito i campioni a stesura in olio su carta.

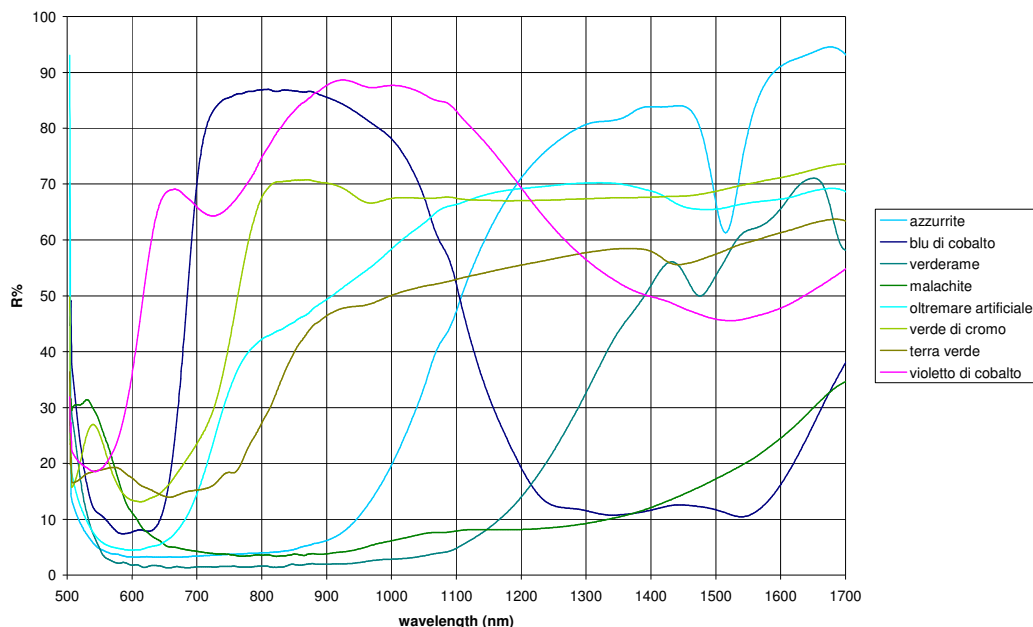
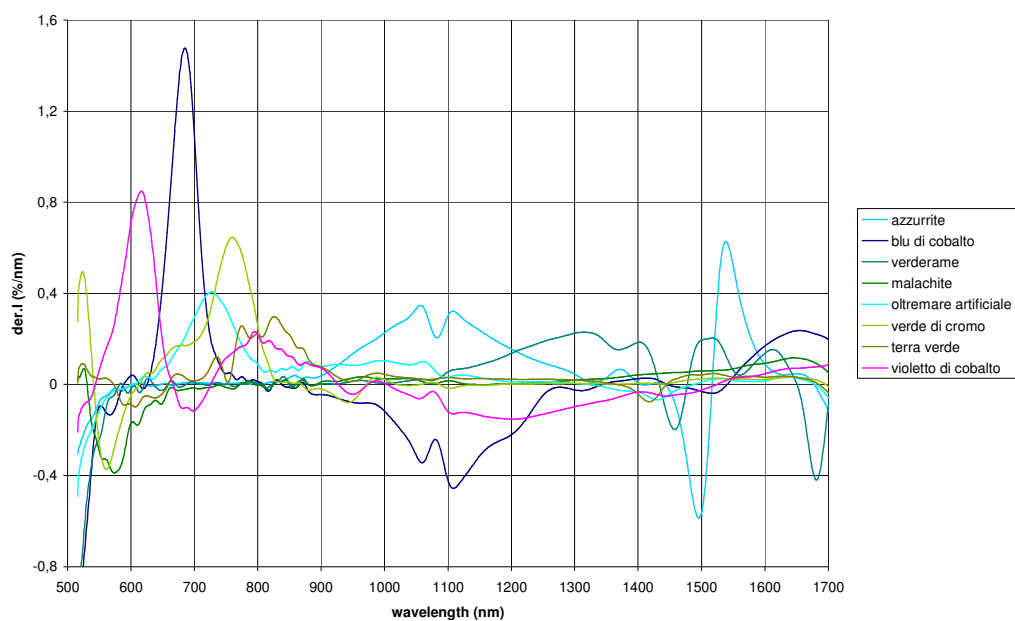


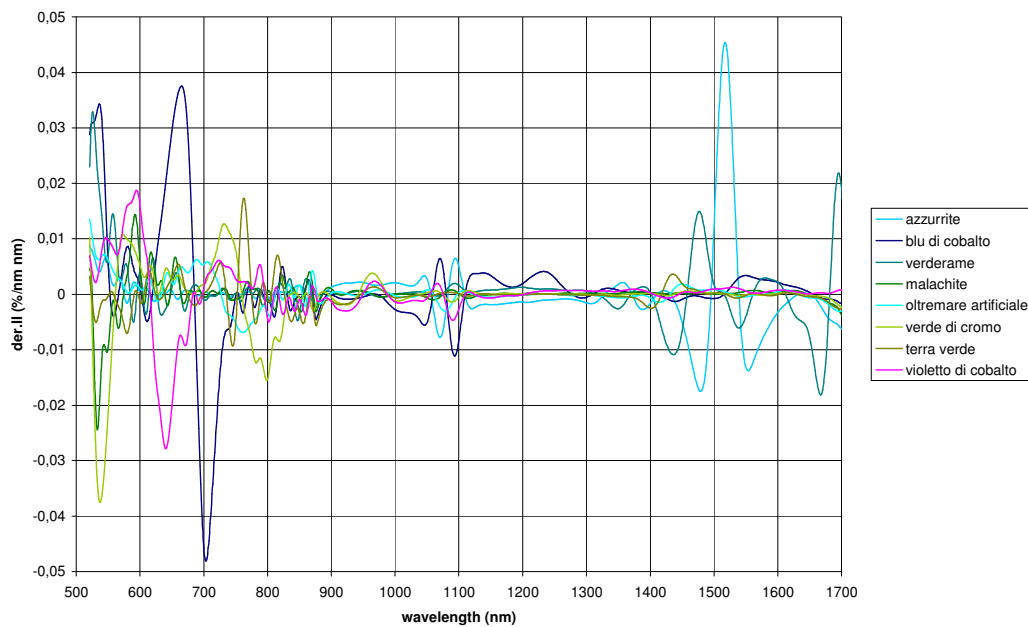
Fig. 9.11 – Spettri di pigmenti blu-azzurri in polvere per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.

Per ciascuno spettro sono anche riportati i grafici di derivata prima e derivata seconda: è un metodo alternativo a quello del fit che permette di definire punti caratteristici dello spettro anche nelle parti non caratterizzate da fit sigmoideale o gaussiano. Queste infatti non sono caratteristiche dello spettro di riflettanza nella banda dell'IR.

In fig.9.11 sono riportati gli spettri dei pigmenti blu e azzurri. Questi sono caratterizzati da una interessante variabilità anche nella zona dell'infrarosso. An esempio il blu di Cobalto è caratterizzato da una ripida spalla decrescente mentre l'azzurrite da una ripida spalla crescente per le stesse lunghezze d'onda, che a sua volta è ancora differente dallo spettro dell'oltremare artificiale. Un comportamento differente si osserva anche nello studio effettuato nel capitolo 7 nel visibile, ma in questa banda NIR l'effetto è molto più evidente e anche nel caso di studio di miscele di pigmenti il riconoscimento della presenza di azzurrite piuttosto che blu di Cobalto è molto semplice dove nel visibile le alterazioni dello spettro potrebbero dare adito a dubbi di attribuzione. L'azzurrite in particolare è caratterizzata da un picco di calo di riflettanza molto ben riconoscibile e caratteristico a 1500 nm circa. .



*Fig. 9.12 – Derivata prima degli spettri di pigmenti blu-azzurri in polvere per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm. Il picco a 1080 nm è dovuto ad un errore di calibrazione del sistema ad una misura.*



*Fig. 9.13 – Derivata seconda spettri di pigmenti blu-azzurri in polvere per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.*

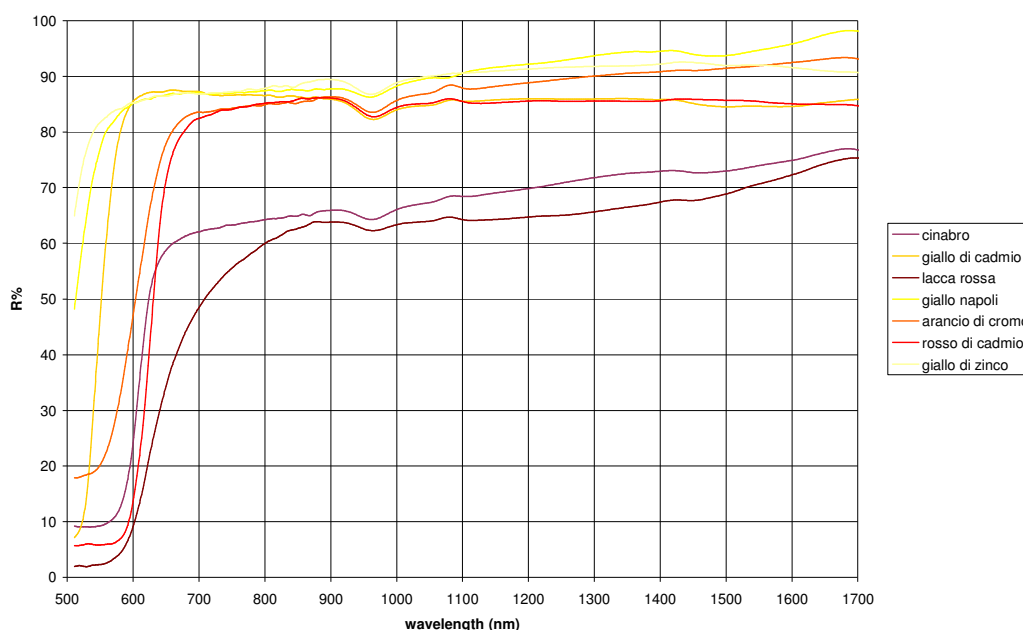
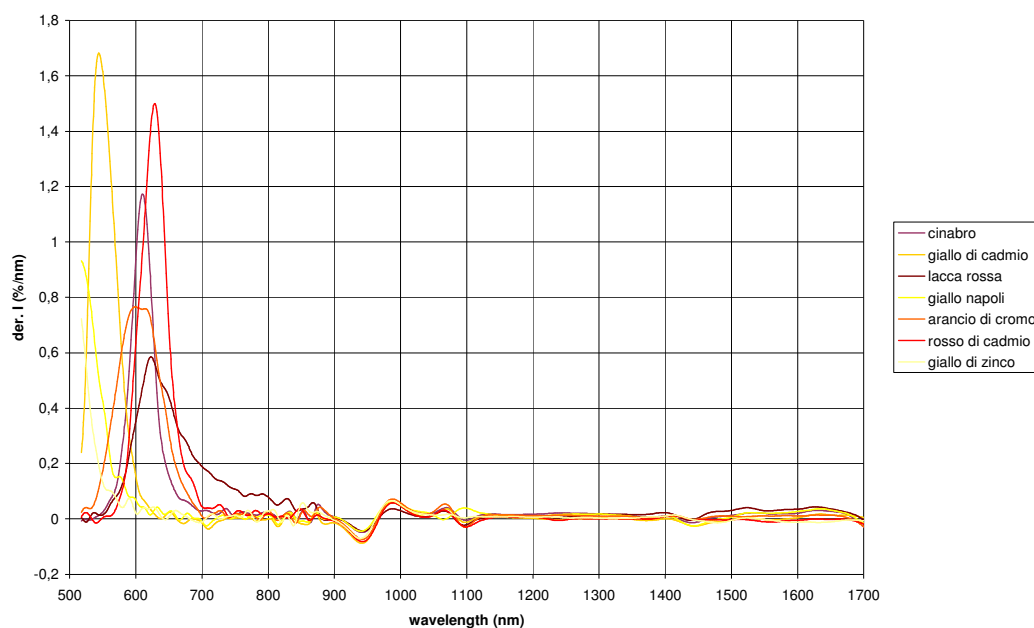


Fig. 9.14 – Spettri di pigmenti giallo-rossi in polvere per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.

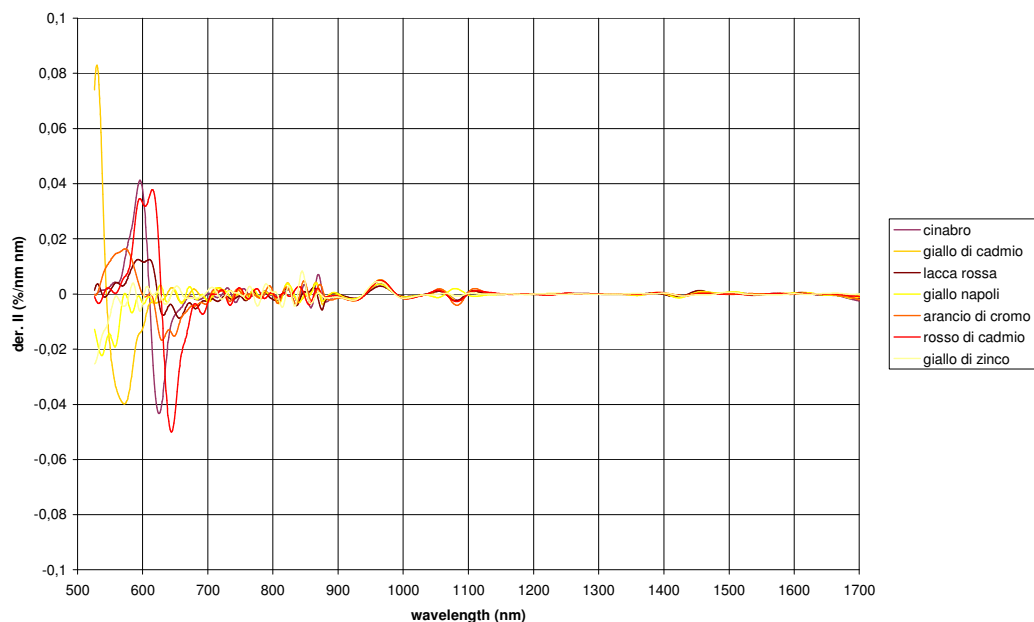
Anche i pigmenti verdi sono caratterizzati da diversità evidenti nello spettro nella banda IR, ad esempio la malachite si differenzia notevolmente dalla terra verde e dal verde di Cromo.

Gli spettri di pigmenti gialli e rossi, mostrati in fig. 9.14, invece non sono affatto differenziati nella banda NIR, mentre la loro differenziazione è possibile solamente attraverso l'identificazione dei parametri che caratterizzano la salita sigmoidale nella banda del visibile. Il piccolo picco presente a 950 nm è dovuto ad un errore di calibrazione non correggibile in quanto soggetto a mutamenti più rapidi degli altri poiché è in corrispondenza del picco di emissione della sorgente laser.

Questa similitudine di comportamento rende invero complicato il riconoscimento dei pigmenti gialli e rossi in miscele con altri pigmenti. Infatti è semplice riconoscere la presenza di un pigmento di questa categoria ma è difficile ricostruire con certezza quale tra i pigmenti rossi e gialli, avendo solamente la posizione del flesso di sigmoide a dare informazioni sul pigmento, ed abbiamo già mostrato come la posizione del punto di flesso della sigmoide sia soggetto ad uno shift dipendente dalla concentrazione di pigmento nella miscela.



*Fig. 9.15 – Derivata prima degli spettri di pigmenti giallo-rossi in polvere per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm. I picchi tra 900 e 1100 nm sono dovuti a instabilità della sorgente non corrette nel sistema di determinazione di riflettanza ad una misura.*



*Fig. 9.16 – Derivata seconda degli spettri di pigmenti giallo-rossi in polvere per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.*

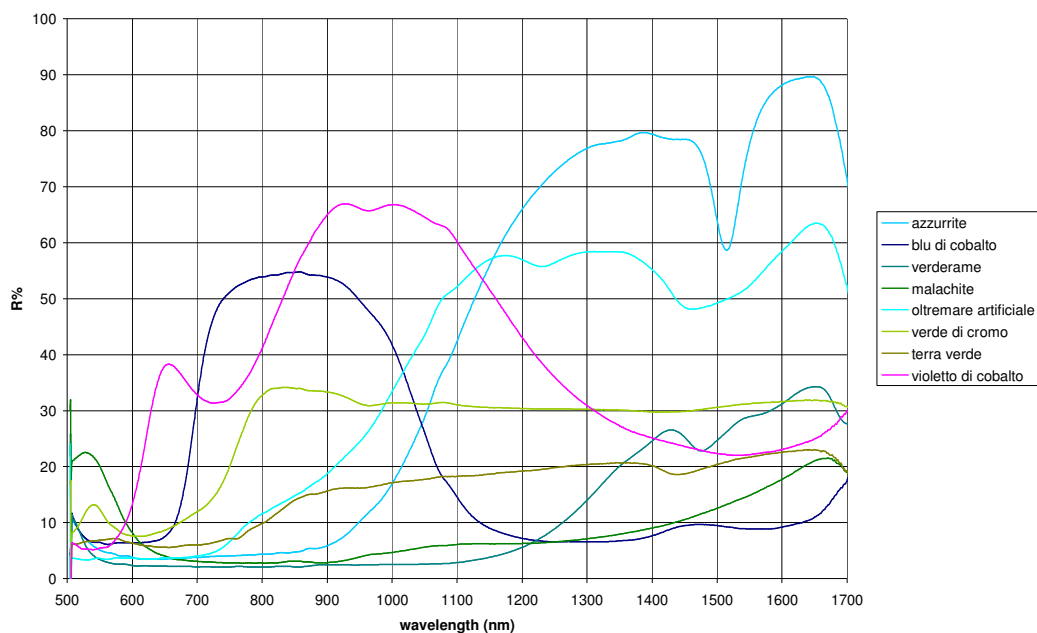
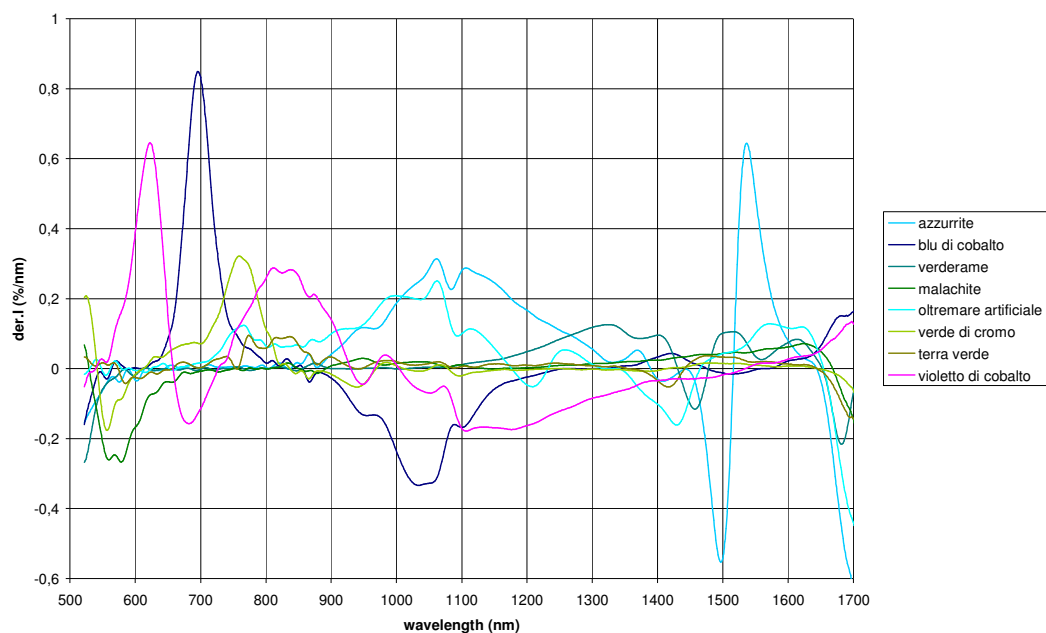
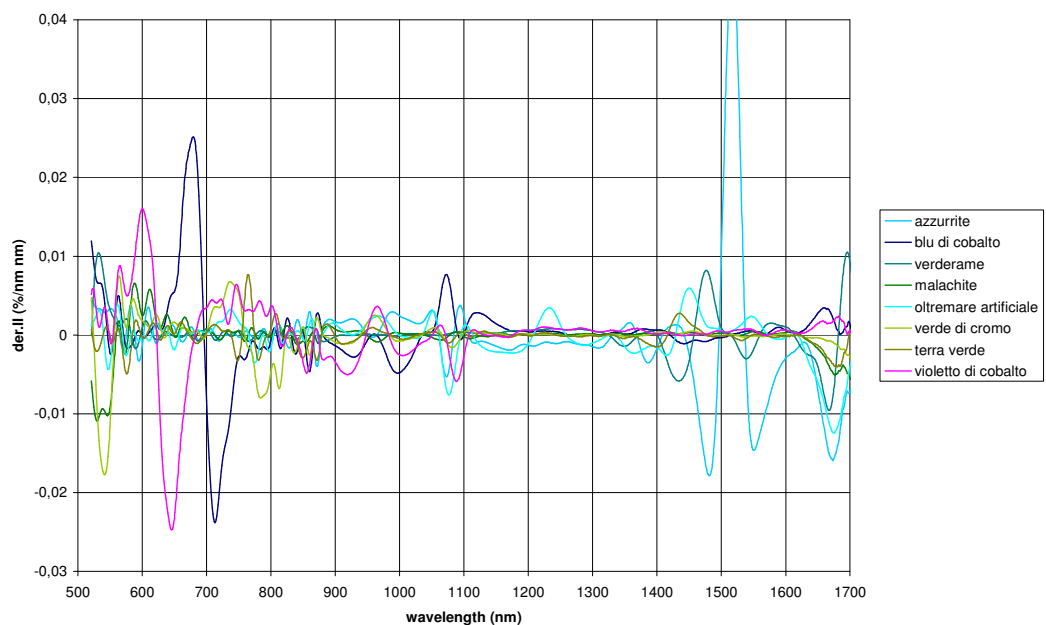


Fig. 9.17– Spettri di pigmenti blu-azzurri in stesure ad olio su carta per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.

Gli spettri ottenuti con le stesure ad olio su carta non si differenziano particolarmente da quelli ottenuti per i pigmenti in polvere. È comunque evidente una minore riflettanza del pigmento in stesura ad olio rispetto a quello in polvere. Questi campioni sono più interessanti dal punto di vista della simulazione di campioni di dipinti storici e mostrano anche come le misure di riflettanza sono soggette a maggiori fluttuazioni rispetto a quelle del pigmento puro, nonostante i numerosi accorgimenti aggiuntivi realizzati rispetto alle misure dell'appendice B. le stesse osservazioni valgono in generale per i pigmenti giallo-rossi e per i pigmenti verdi e azzurri. In questi casi lo studio degli spettri in derivata prima, come mostrato ad esempio in fig. 9.18, può essere più chiarificante dello spettro stesso, essendo ciascun pigmento caratterizzato da un picco con un massimo o un minimo in posizione differente. I grafici delle derivate seconde invece sono molto più rumorosi e risultano più interessanti nello studio e riconoscimento dei pigmenti gialli e rossi, come in fig. 9.22. in quanto la posizione dei flessi delle spalle di riflettanza e dunque dei massimi delle derivate prime sono tra loro molto vicini. La posizione dello zero della derivata seconda è in linea di principio il metodo più preciso per caratterizzare un pigmento.



*Fig. 9.18– Derivata prima degli spettri di pigmenti blu-azzurri in stesure ad olio su carta per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.*



*Fig. 9.19 – Derivata seconda degli spettri di pigmenti blu-azzurri in stesure ad olio su carta per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.*



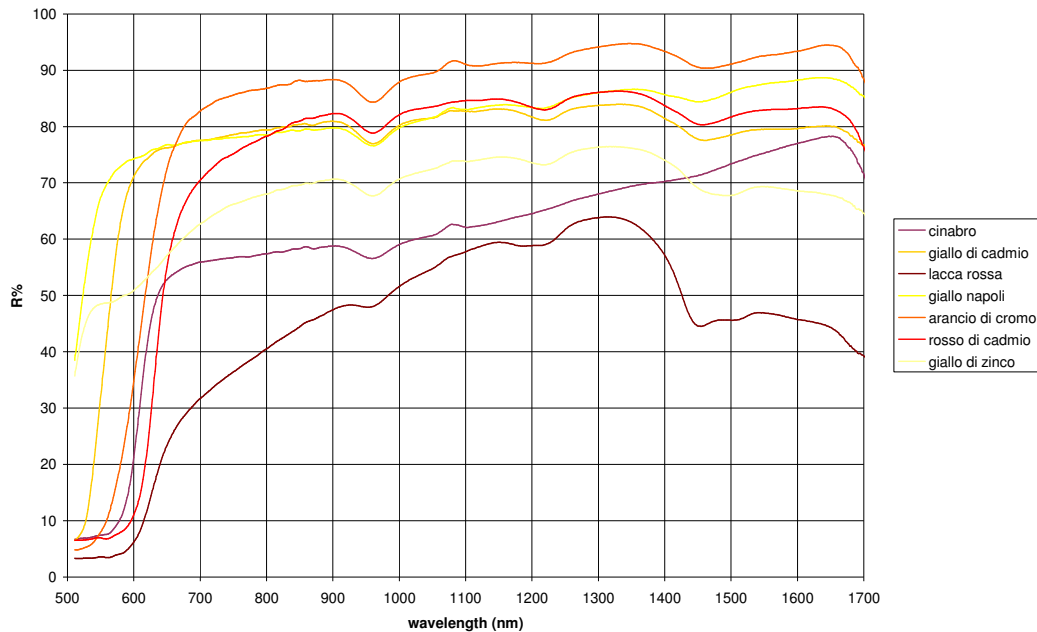
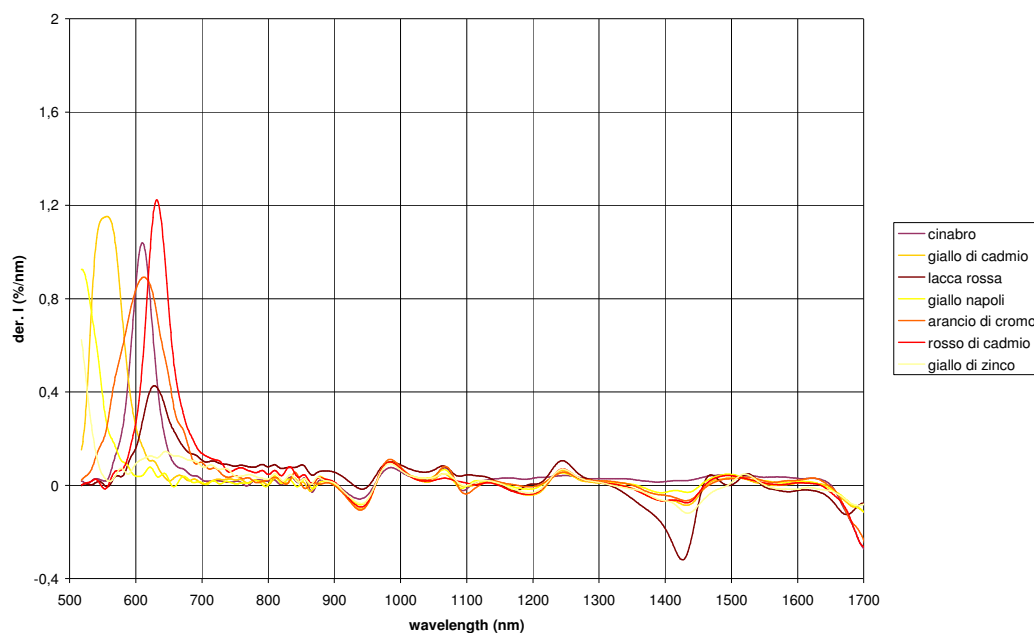


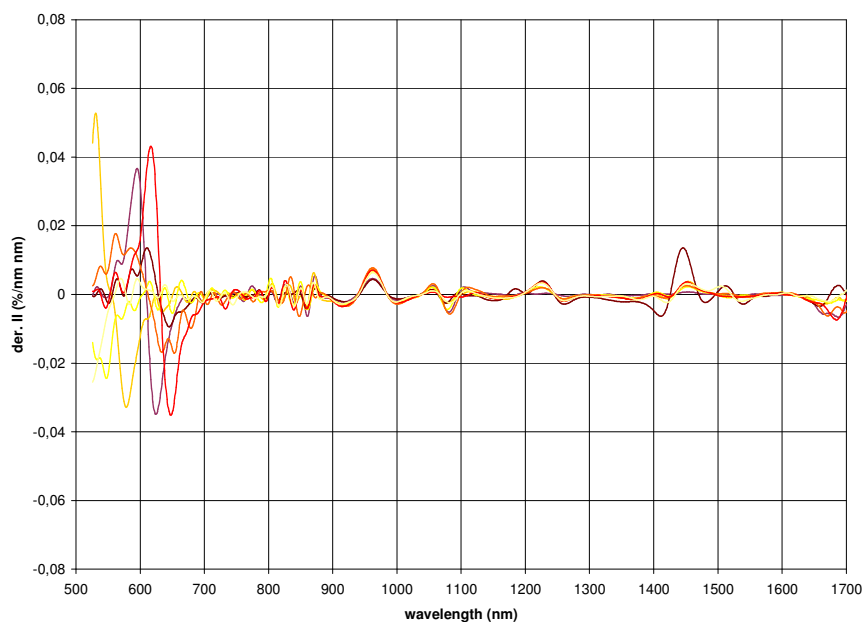
Fig. 9.20– Spettri di pigmenti giallo-rossi in stesure ad olio su carta per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.

Invero dal punto di vista sperimentale i dati sono soggetti a fluttuazioni per cui la determinazione computazionale della derivata seconda non è del tutto affidabile, e quando il fit sigmoideale risulta ben eseguibile, è proprio questo il metodo da preferirsi per una miglior caratterizzazione del pigmento.

Gli spettri qui riportati sono stati eseguiti con una interpolazione e successiva estrapolazione con passo di 1 nm al fine di rendere omogenee le due parti di spettro ottenute con metodi differenti. Ricordiamo comunque che lo spettro è da ritenersi ad alta sensibilità nel range 400-880nm, mentre nella rimanente parte nonostante la correzione presentata nel paragrafo precedente, rimane in alcuni punti dello spettro una fluttuazione non trascurabile dovuta al cambio di intensità dei picchi di emissioni della sorgente in un tempo troppo breve per essere tecnicamente anticipato nella misura del campione. La stima di questa fluttuazione non è determinabile a priori ed è comunque limitata solamente alle due piccole bande 900-1000nm e 1050-1100nm, bande tra l'altro non particolarmente significative negli spettri di riflettanza dei pigmenti osservati.



*Fig. 9.21– Derivata prima degli spettri di pigmenti giallo-rossi in stesure ad olio su carta per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.*



*Fig. 9.22– Derivata seconda degli spettri di pigmenti giallo-rossi in stesure ad olio su carta per connessione riflettanze con setup ad alta risoluzione a 8 misure per il range 500-900 nm e ad 1 misura nel range 900-1700 nm.*

## CAPITOLO 10

# EFFETTI DELLA MACINAZIONE

Lo studio degli effetti ottici della macinazione dei pigmenti ha rilevanza sia dal punto di vista della modellizzazione scientifica che per lo studio della storia dell'arte. Nel primo ambito è la teoria di Mie a dare le basi per descrivere lo scattering della luce, in primo luogo da singola particella, in dipendenza dalle dimensioni delle particelle. La condizione di strato con molte particelle crea la situazione di non indipendenza dello scattering, così che la modellizzazione di Mie deve tenere conto degli effetti di interazione che non sono affatto secondari rispetto a quello di singola particella. Ovviamente si ha anche una dipendenza dall'indice di rifrazione delle particelle e del mezzo in cui esse si trovano, oltre alla dipendenza dalla forma delle particelle, che nel modello più semplice è assunta come sferica. Risulta sin da queste prime osservazioni evidente dunque che la situazione sperimentale degli strati pittorici è difficilmente descrivibile a partire dalla teoria di Mie, in quanto è molto disomogenea. L'obiettivo di questo capitolo non è dunque applicare la teoria di mie alla descrizione granulometrica delle polveri di pigmento incluse in uno strato pittorico, studio peraltro già effettuato in lavori precedenti, ma di andare a verificare le differenze spettrali che la diversa dimensione delle particelle utilizzate in una stesura pittorica comportano.

La questione di quale fosse la dimensione della particelle più adatta a dipingere uno strato pittorico era già stata posta nel Medioevo. Infatti nonostante possa sembrare una problematica piuttosto perfezionistica l'arte medioevale ed il suo simbolismo avevano cercato soluzioni per ottenere una discreta variabilità cromatica nonostante le stringenti convenzioni. Per i pittori medioevali la mescolanza dei pigmenti era considerata una pratica poco "pura" e quindi da evitare in modo rigoroso. Tale limitazione di fatto eliminava dalla gamma cromatica tutte quelle sfumature che sono poi caratteristiche dei secoli successivi. Mentre per le tinte calde erano disponibili diversi pigmenti e quindi diverse tinte

tra cui effettuare una scelta, invece il pigmento azzurro non aveva ampia scelta, in quanto era limitato a due materie prime fondamentali, il prezioso lapislazzuli e l'azzurrite. I pigmenti derivati da queste due pietre semipreziose erano ottenuti per macinazione e purificazione delle stesse. Era dunque naturale porsi la questione di quale grado di macinazione fosse il più adatto. In particolare, notano molti trattati medioevali e del primo Rinascimento, il lapislazzuli (o oltremare), che era tra i due il più prezioso, aveva la proprietà di cambiare tinta in modo vistoso, diventando sempre meno azzurro quanto più veniva macinato. Tanto che, avvisano i trattati di pittura come quello del Cennino Cennini, i pittori dilettanti venivano messi in guardia da una eccessiva macinazione del pigmento, che poteva portare ad avere una polvere grigiastra e quindi di nessuna utilità per la pittura. La problematica della macinazione dei pigmenti oggi è poco discussa ed anche le case produttrici di pigmenti in polvere per l'arte si limitano per alcuni pigmenti dalla tinta azzurra ad approntare al massimo due-tre prodotti con livelli di macinazione diversa. [58]

Dal punto di vista puramente qualitativo l'occhio umano non distingue diverse tinte nel caso di pigmenti rossi e gialli diversamente macinati mentre le tinte azzurre e verdi di origine minerale offrono una varietà notevole di tinte differenti a seconda del grado di macinazione. I pigmenti di origine artificiale, proprio per la metodologia di sintesi, sono caratterizzati da particelle molto piccole, e quindi difficilmente si può cambiare la distribuzione dimensionale delle particelle attraverso un metodo meccanico di tradizione quale mortaio e pestello (si vedano le fotografie al microscopio dell'Appendice A). invece i pigmenti di origine minerale possono effettivamente essere macinati secondo grandezze delle particelle differenti. Le differenze cromatiche che si ottengono sono non di cambio di tinta quanto di cambio di purezza del colore e cambio di saturazione. Più piccole sono le particelle e più chiara e meno pura è la tinta che si ottiene, in quanto è favorito maggiormente lo scattering della luce e si ha un minor effetto di assorbimento delle lunghezze d'onda caratterizzanti il particolare materiale. Nonostante l'occhio umano sia in grado di distinguere facilmente i diversi colori assunti dalla polvere a seconda della macinazione, in realtà la strumentazione tradizionale non fornisce spettri di riflettanza distinguibili con sicurezza, in quanto la variazione dello spettro è minore rispetto all'errore statistico che si commette nella misurazione. Invece con l'apparato da alta definizione mostrato nel capitolo precedente si è stati in grado di ottenere misure con errore statistico inferiore all'1% e dunque in grado di distinguere con sicurezza i diversi spettri.

Questo studio è condotto sia sul cambio di colore dei pigmenti in polvere (situazione assimilabile a quella degli affreschi medievali in quanto l'acqua usata come medium evaporava con l'asciugatura) sia nel caso di stesure ad olio, ed in queste due situazioni si osservano comportamenti molto diversi. Le polveri scelte per lo studio degli spettri in funzione delle dimensioni delle particelle sono state l'Azzurrite ed il verderame. Queste sono fornite dai produttori con dimensioni relativamente grandi e quindi si ha un buon margine per la macinazione. [59] [60]

## 10.1 Metodo di macinazione

La necessità di poter riottenere polveri con lo stesso grado di macinazione ha portato alla scelta di una metodologia meccanica automatizzata di macinazione delle polveri. Anziché usare il tradizionale mortaio con pestello in ceramica o in vetro si è quindi scelto di ricorrere al *ball mill* (fig. 10.1). Si tratta di una centrifuga con movimento epicicloidale, costituita da una struttura in acciaio contenente un disco sul quale sono fissati due cilindri anch'essi in acciaio in posizione diametralmente opposte. Ciascun cilindro può essere chiuso ermeticamente ed al suo interno contiene sette sfere di acciaio di diametro inferiore ad 1 cm ciascuna. Una volta messa in moto questa macchina fa compiere contemporaneamente un moto rotativo intorno al proprio asse ai cilindri e un moto rotativo del disco su cui essi si trovano. Il cambio di accelerazione centripeta fa continuamente picchiare le sfere contenute nel cilindro sulle pareti interne del cilindro stesso. Inserendo la polvere fornita dal produttore nel cilindro questa viene frantumata dagli urti delle sfere di acciaio e quindi le dimensioni delle particelle di pigmento si riducono. È possibile impostare diverse velocità di movimento (classificate in livelli) e diversi tempi di macinazione, così da avere dei parametri di riferimento ben definiti per la ripetibilità del processo.

Per quanto riguarda l'azzurrite tutte le macinazioni sono state eseguite al livello 5 di velocità, mentre i diversi campioni si distinguono per il tempo di macinazione. Questo è stato deciso in base all'apparenza visiva della polvere che si otteneva. I tempi selezionati sono dunque i seguenti (fig.10.2):

campione N – polvere non macinata  
 campione A – 3 minuti  
 campione B – 5 minuti  
 campione C – 10 minuti  
 campione D – 20 minuti

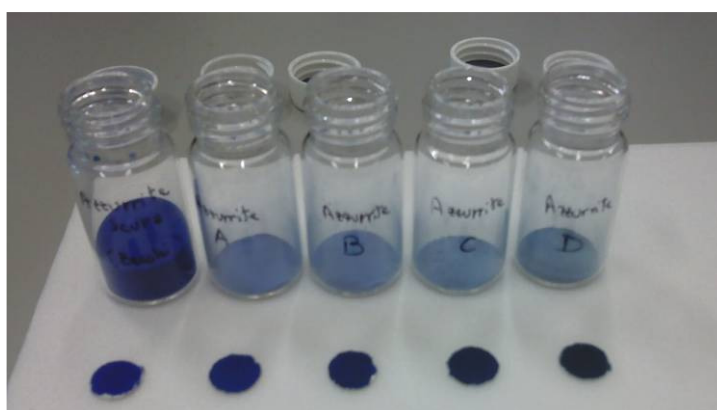
Invece per il verderame sono stati ottenuti più campioni, di cui i primi cinque (N-A-B-C-D) sono stati ottenuti come per l'azzurrite, mentre gli altri con velocità differenti: i campioni E ed X a livello 7, mentre i campioni Y e Z a livello 5.

L'effettiva diversità della distribuzione dimensionale dei vari campioni è stata verificata tramite osservazione al microscopio ottico (fig. 10.3) ed al microscopio a scansione elettronica (fig. 10.4).

In particolare con il microscopio ottico a retroilluminazione è possibile verificare la diversa interazione della luce con le particelle. Particelle grandi infatti comportano una colorazione molto azzurra, mentre diminuendo l'intensità l'effetto di diffusione prevale su quello di assorbimento e diffrazione andando così a diminuire l'impressione della colorazione azzurra. Inoltre già al microscopio ottico è evidente la forma irregolare della particelle, tutt'altro che vicina a quella sferica del modello di Mie.



*Fig. 10.1 – Ball mill per la macinazione di polveri. È costituito da due cilindri sigillati in acciaio contenuti oltre alla polvere da macinare anche sette sfere di acciaio ciascuno. La macinazione della polvere avviene per centrifuga con moto epicicloidale: infatti i cilindri ruotano contemporaneamente sul proprio asse e su una circonferenza e su una piattaforma con asse di rotazione non coassiale a quello del cilindro. A destra la ball mill aperta, a sinistra chiusa durante il processo di macinazione.*



*Fig. 10.2 – Azzurrite in diversi gradi di macinazione da sinistra (non macinata) verso destra.*

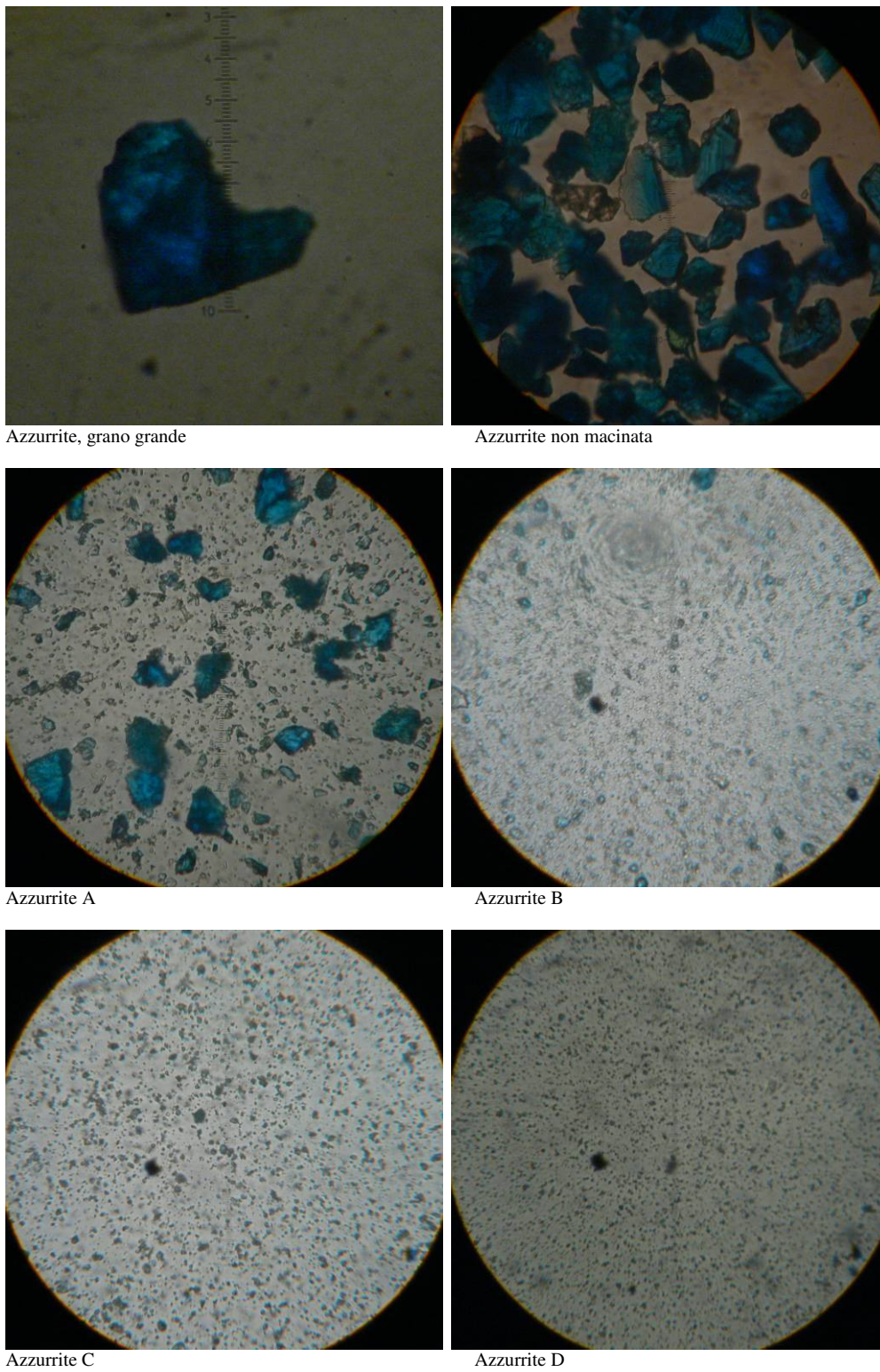
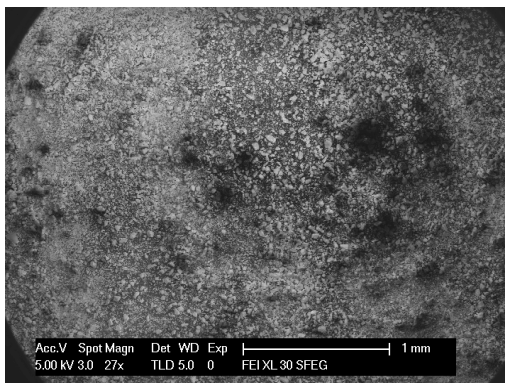
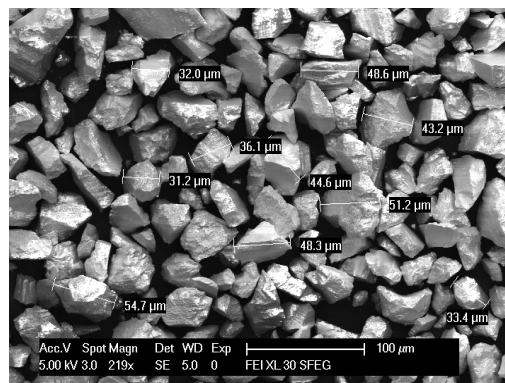


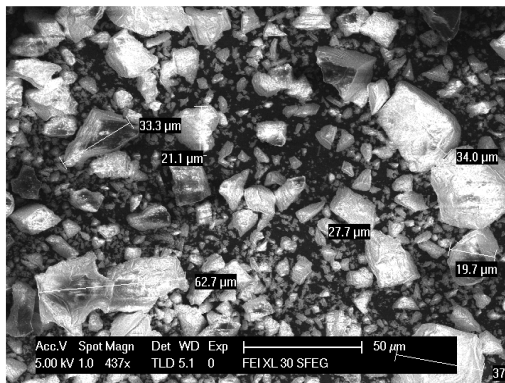
Fig.10.3 – Azzurrite macinata, ingrandimenti 500x al microscopi. Scala graduata  $1u=20\ \mu\text{m}$ .



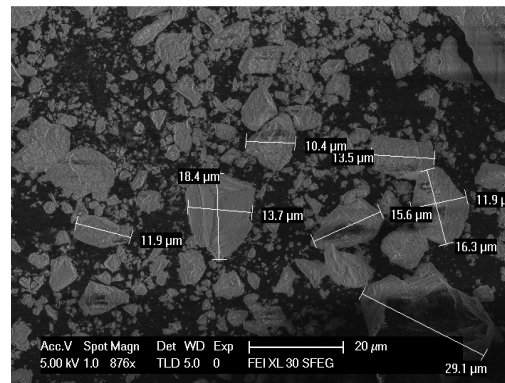
Azzurrite non macinata



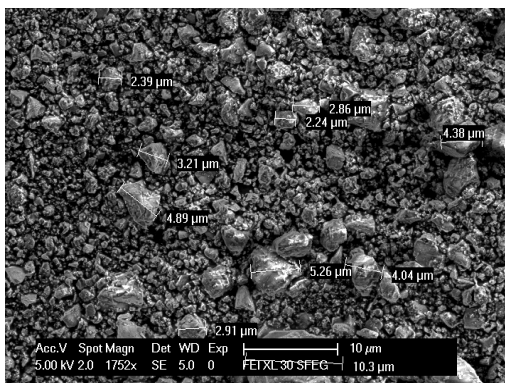
Azzurrite non macinata



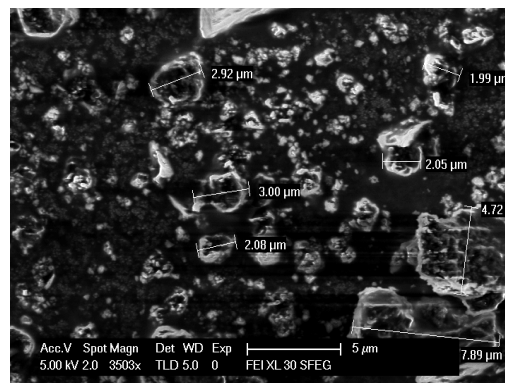
Azzurrite A



Azzurrite B



Azzurrite C



Azzurrite D

Fig. 10.4 – immagini al SEM delle diverse macinazioni di Azzurrite.



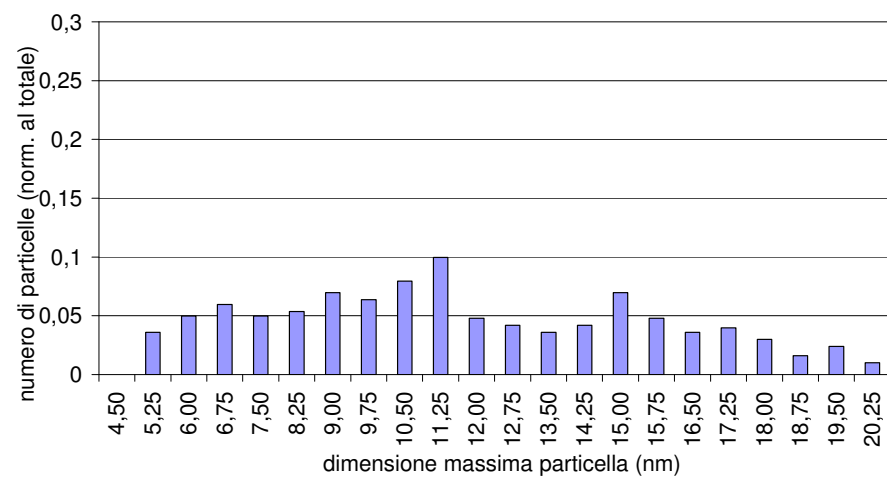
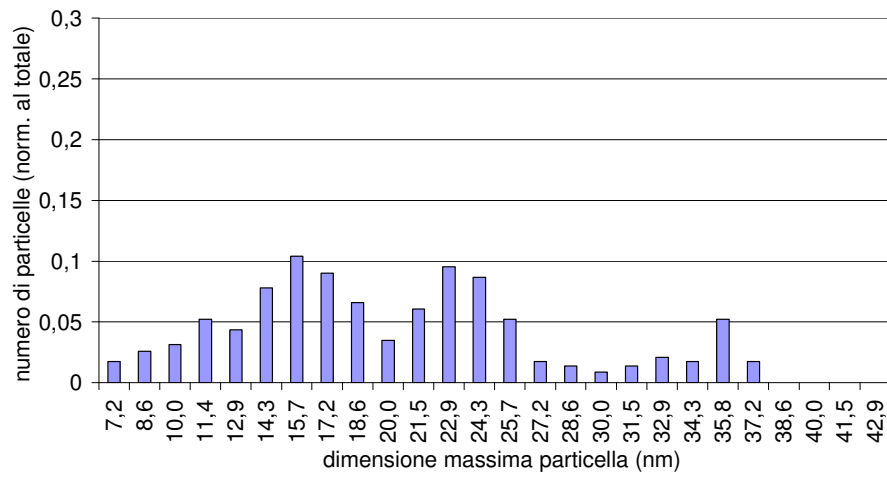
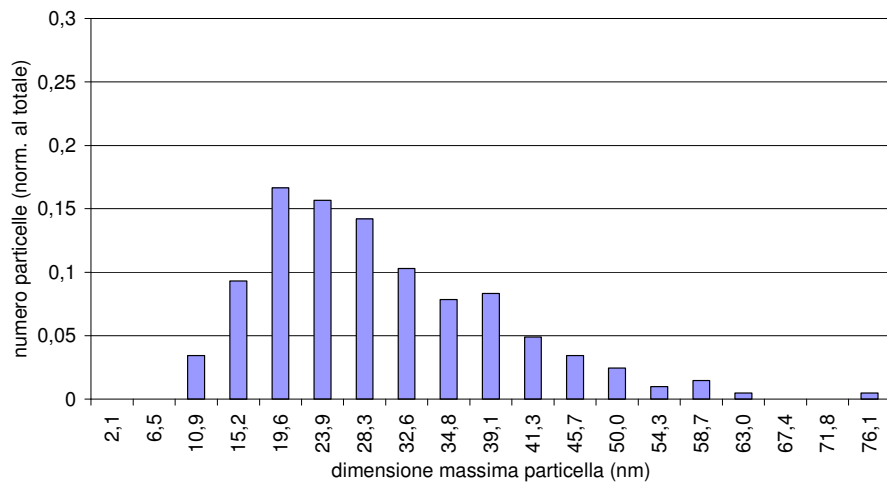
La distribuzione dimensionale porta a valori medi delle dimensioni delle particelle sempre più piccoli man mano che aumenta il tempo di macinazione, ma si nota come il cambio di dimensioni diventa poco rilevante tra il campione C ed il campione D: ossia oltre il tempo di macinazione di circa 15 minuti non si hanno più, modifiche dimensionali notevoli.

L'osservazione al Sem permette di definire quantitativamente queste distribuzioni dimensionali. Infatti andando a fare una statistica del diametro massimo delle particelle presenti in un fotogramma si può avere una buona stima statistica. I risultati di questa osservazione sono riportati nella fig. 10.5. Ogni campione mostra in realtà una propria peculiarità: mentre il campione N (non macinato rispetto alla polvere comprata dal fornitore) contiene particelle disposte secondo una statistica poissoniana vicina al limite gaussiano, invece la frantumazione avvenuta in un tempo breve, quella del campione A è bimodale, probabilmente proprio per la frantumazione delle particelle in due parti più piccole ma non uguali. Aumentando il tempo di macinazione (campione C, la statistica non è sufficientemente grande per rilevare particolari massimi della distribuzione, anche se si evidenzia una ulteriore riduzione dimensionale. Aumentando ulteriormente il tempo di macinazione le particelle diminuiscono notevolmente il loro diametro massimo fino a circa 1-2 micron. Le particelle grandi, ossia che non sono state ancora coinvolte nella frantumazione casuale sono ora praticamente del tutto assenti, mentre i frammenti sono distribuiti secondo una statistica gaussiana. Una ulteriore frantumazione, ma che coinvolge molte meno particelle rispetto alla precedente si ha nei successivi 10 minuti, e porta al campione D.

Le dimensioni catalogate negli istogrammi di figura 10.5 sono state ottenute attraverso misurazione con righello millimetrato dell'immagine stampata e successiva riscalatura delle misure ottenute alla scala dell'immagine stampata. Per questa ragione non si hanno classi dimensionali omogenee tra i diversi grafici, ma d'altro canto la larghezza delle classi dimensionali scelte è stata adattata meglio alla statistica delle particelle relative ai singoli campioni, così da ottenere una distribuzione dalla forma significativa.

Nella tabella 10.1 sono riportati i valori medi delle dimensioni delle particelle conteggiate negli istogrammi di fig. 10.5, e questi valori rappresentativi mostrano come effettivamente la procedura di macinazione abbia portato a campioni di particelle di volta in volta sempre più piccole. La fig. 10.2 mostra come le polveri così ottenute si dispongano secondo una scala di gradazioni che porta dal colore intenso al colore sempre più desaturato. Un discorso analogo vale per le povere di verderame come mostrate in fig.10.12. [61]

In fig. 10.6 sono mostrati gli spettri di riflettanza di questi campioni in polvere. È evidente almeno nella banda del visibile una certa sistematicità nell'aumento del valore di base di riflettanza. Purtroppo gli spettrofotometri e soprattutto lo spettro di emissione della sorgente laser utilizzata non consentono di osservare lo spettro per lunghezze d'onda inferiori ai 500 nm con una buona precisione, ragione per cui non è visibile il picco di riflettanza caratteristico del blu .



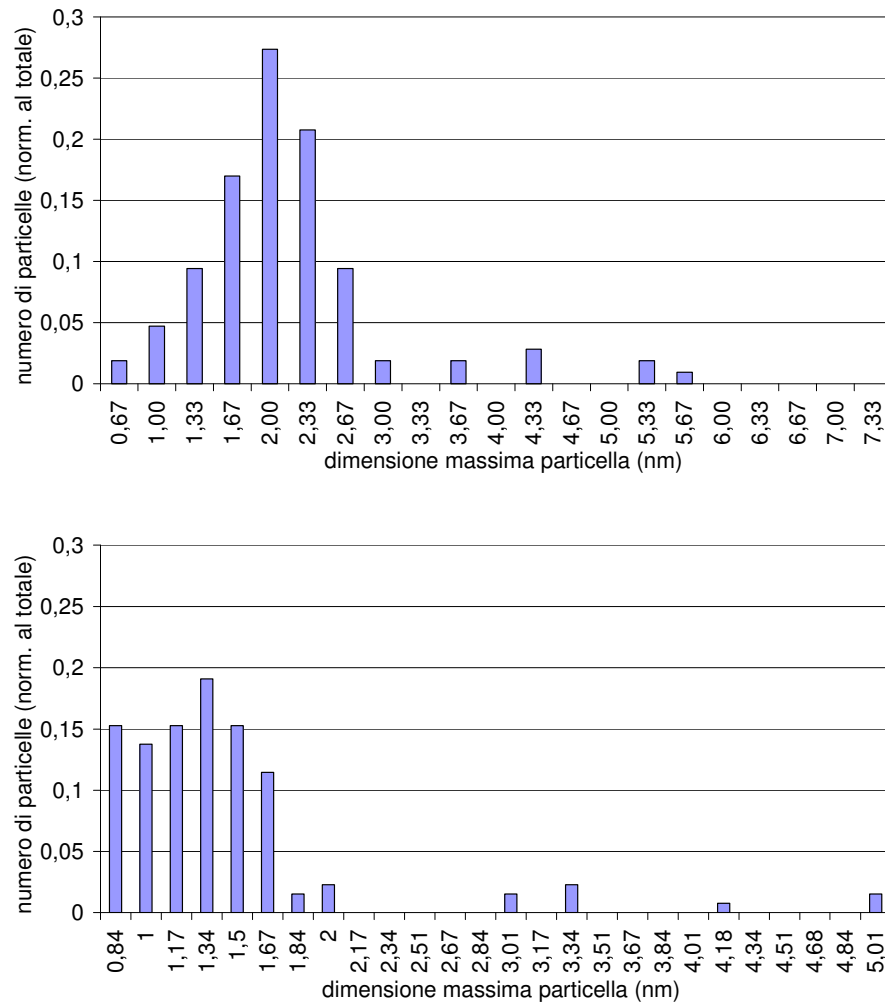


Fig. 10.5- Distribuzione statistica della dimensione massima delle particelle nei campioni di azzurrite macinata: nell'ordine dall'alto in basso, a partire dalla pagina precedente: azzurrite non macinata, azzurrite A, azzurrite B, azzurrite C, azzurrite D.

Campione	dimensione media (micron)
N	29,06
A	20,33
B	11,66
C	2,15
D	1,34

Tab. 10.1 – Valori dimensionali medi delle particelle nei cinque campioni a diversa macinazione.

La banda spettrale analizzata però riesce almeno a mostrare la spalla destra del picco nell'azzurro. Si può intuire che il picco non subisca uno shift significativo, e ciò equivale a dire che la tinta dominante non cambia con le diverse macinazioni. Invece la riflettanza totale aumenta in quanto il valore asintotico inferiore del picco gaussiano aumenta, e di conseguenza la quantità percentuale di intensità rimandata indietro del campione aumenta con il grado di macinazione del pigmento. Questo comportamento può essere interpretato dal punto di vista colorimetrico come una diminuzione di saturazione del colore senza cambio di tinta al diminuire della dimensione dei grani di pigmento.

Nella regione NIR è invece molto evidente ed interessante il comportamento del piccolo picco di assorbimento poco oltre i 1500 nm. Questo evidenzia un comportamento analogo a quello che deve essere quello del picco caratteristico dell'azzurro a 480 nm circa. Aumentando la macinazione, ossia riducendo le dimensioni delle particelle, questo picco diminuisce di profondità. I casi dei campioni C e D si distinguono dagli altri per un comportamento probabilmente dovuto ad un errore di calibrazione dello spettro. Essendo la congiunzione dello spettro nella banda 500 nm - 900nm con quello nella banda NIR basato sui valori di riflettanza dello spettro attorno a 880 nm, un piccolo errore di normalizzazione proprio a 880 nm comporta anche un grande errore di correzione di tutto il resto dello spettro. Infatti risulta intuitivo che nel NIR lo spettro di questi campioni debba essere superiore a quello del campione B. Tale errore di correzione è dovuto probabilmente al fatto che la procedura per la misura singola risente molto della perdita di calibrazione della sorgente soprattutto per intensità prossime al 100%, ed infatti più lo spettro nella banda 850-900 nm si avvicina al valore massimo più si risente di questa perdita di calibrazione.

In questo caso quindi l'apparenza visiva di schiarimento della polvere con il diminuire delle dimensioni delle particelle è confermata dalle osservazioni degli spettri di riflettanza.

Il comportamento delle stesse polveri stese in campioni ad olio su carta è invece molto differente. Come mostrato in fig. 10.2 le stesse polveri nel medium oleoso invertono la tendenza allo schiarimento: più è fine la polvere e più scura è l'impressione di colore che si ha ad occhio. Ovviamente questa impressione dovrebbe essere confermata dal comportamento dello spettro nella regione del visibile, ed è già abbastanza intuibile che gli spettri non saranno tra loro molto diversi in quanto proprio l'impressione di colore non è così differente come per le polveri pure.

Andando ad osservare gli spettri di riflettanza dei campioni delle stesure in olio (fig.10.7) si ha la conferma di quanto intuito ad occhio: nella banda del visibile più grande è la polvere e più basso si trova lo spettro di riflettanza ma questa volta si nota che gli spettri relativi ai diversi campioni sono compresi tutti in un intervallo di riflettanza inferiore al 5%, e quindi senza l'apparato ad alta precisione del capitolo 9 sarebbe difficilmente osservabile questo comportamento sistematico. La causa di questa riduzione della differenza tra i gli spettri dei

campioni ad olio rispetto polveri a secco è la presenza del medium oleoso, con un indice di rifrazione molto più alto di quello dell'aria. Il cambio di impressione visiva invece è dovuto al diverso assorbimento dell'olio, a seconda delle dimensioni delle particelle. I campioni con una grani grandi sono caratterizzati da minore assorbimento di olio rispetto a quelli fini. Questa differenza la si nota facilmente al momento della realizzazione dei campioni: usando nella miscela la stessa quantità di olio per i diversi campioni nel caso del campione N l'olio assorbito dalla carta è maggiore di quello assorbito nel campione A e via via fino al campione D.

Inoltre è davvero molto interessante notare che la piccola differenziazione che si ha nella banda del visibile nella zona dell'infrarosso diventa molto più evidente. Questo comportamento degli spettri può permettere dunque un riconoscimento del livello di macinazione del campione a partire dallo spettro di riflettanza. È ancora presente il picco caratteristico oltre i 1500 nm ed ancora la sua profondità diminuisce con il ridursi della dimensione dei grani. Ciò che stavolta è differente è che la spalla tra 1100 nm e 1330 nm nei campioni con olio riduce la sua altezza al diminuire della dimensione della polvere mentre nel caso a secco avveniva il contrario. È proprio nella banda del NIR dunque che si fa molto evidente il cambiamento ottico dovuto alla presenza del medium oleoso. Si tratta di una banda di lunghezze d'onda critica, proprio in quanto è stato osservato precedentemente che le dimensioni dei grani nei campioni C e D sono rispettivamente di circa 2000 nm e 1500 nm, ossia proprio dell'ordine di grandezza della luce NIR in questa banda.

Proprio in questa circostanza gli effetti previsti dalla teoria di Mie si fanno più evidenti, e anche se non facilmente modellizzabili per i campioni pittorici, evidenziano una forte sensibilità alla differenza tra indice di rifrazione del medium in cui si trovano e l'indice di rifrazione del e particelle stesse.

Lo studio delle derivate prime degli spettri (in fig. 10.8 e fig. 10.9) mettono bene in evidenza l'assenza di uno shift dello spettro per il picco a 1550 nm e per la lunga spalla attorno ai 1000nm, mettendo contemporaneamente in evidenza alcune componenti dello spettro nella banda NIR dovuti alla perdita di calibrazione della sorgente: si tratta dei piccoli picchi a 1080 nm, 1380nm e 1400 nm.

## 10.2 Comparazione tra effetti di macinazione, di miscuglio con bianco

L'osservazione degli spettri delle fig.10.7 e 10.8 permette facilmente di comprendere perché l'azzurrite fu messa un poco in disparte con l'avvento della pittura ad olio: le sue proprietà ottiche infatti non permettevano di ottenere in olio la tinta intensa e brillante che caratterizzava il suo uso in affresco.

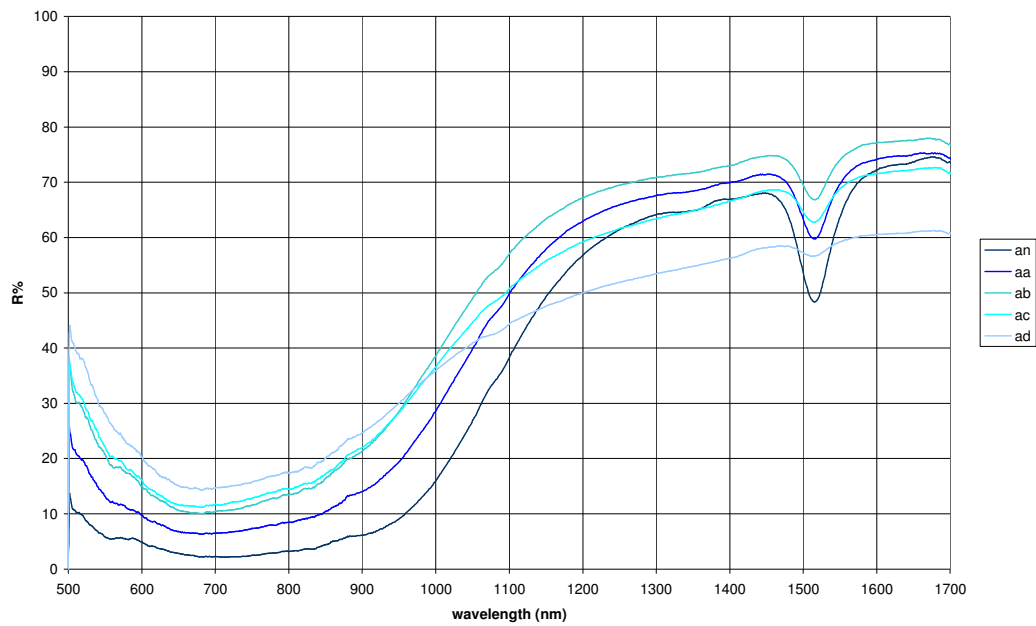


Fig. 10.6 – Spettri di riflettanza dell'azzurrite in polvere da non macinata (an) a macinata molto finemente (ad).

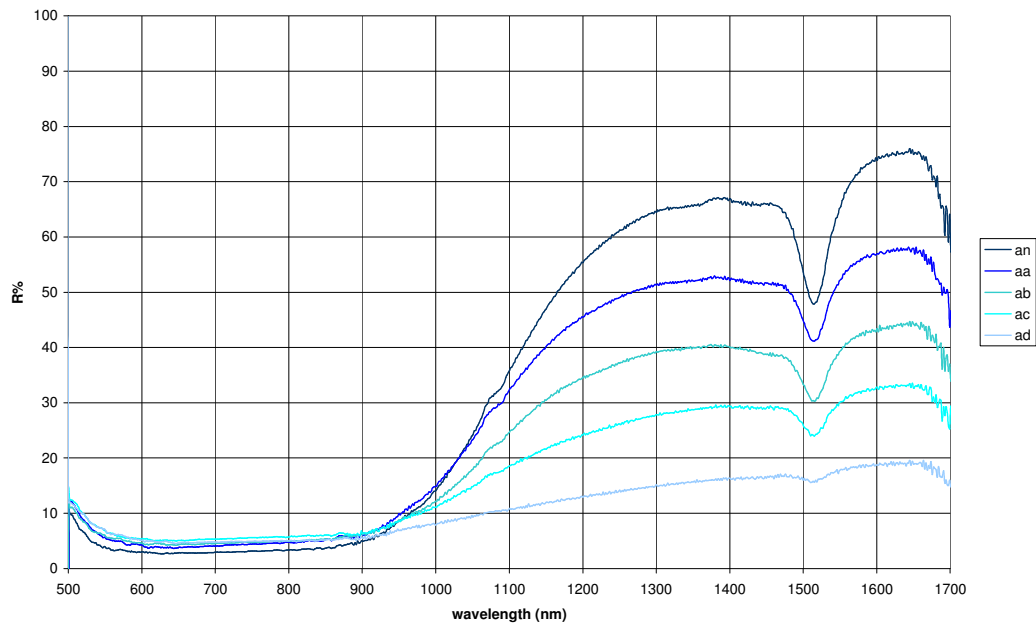


Fig. 10.7– Spettri di riflettanza dell'azzurrite in stesure ad olio di lini su supporto di carta usando polveri dal grosso (an) al fine (ad).

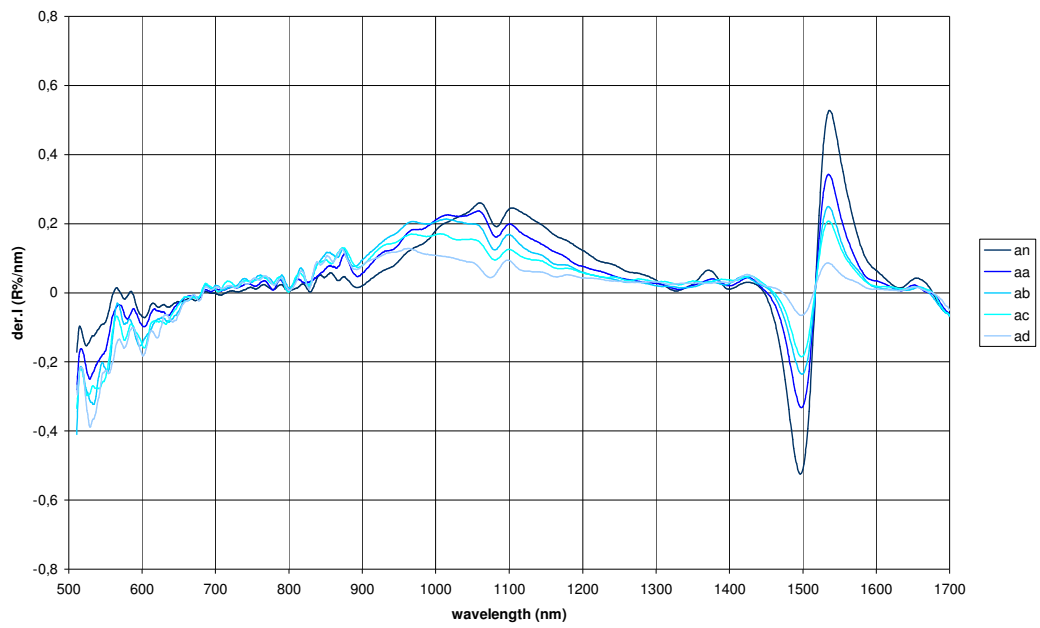


Fig. 10.8 – Derivate prime degli spettri dei pigmenti in polvere.

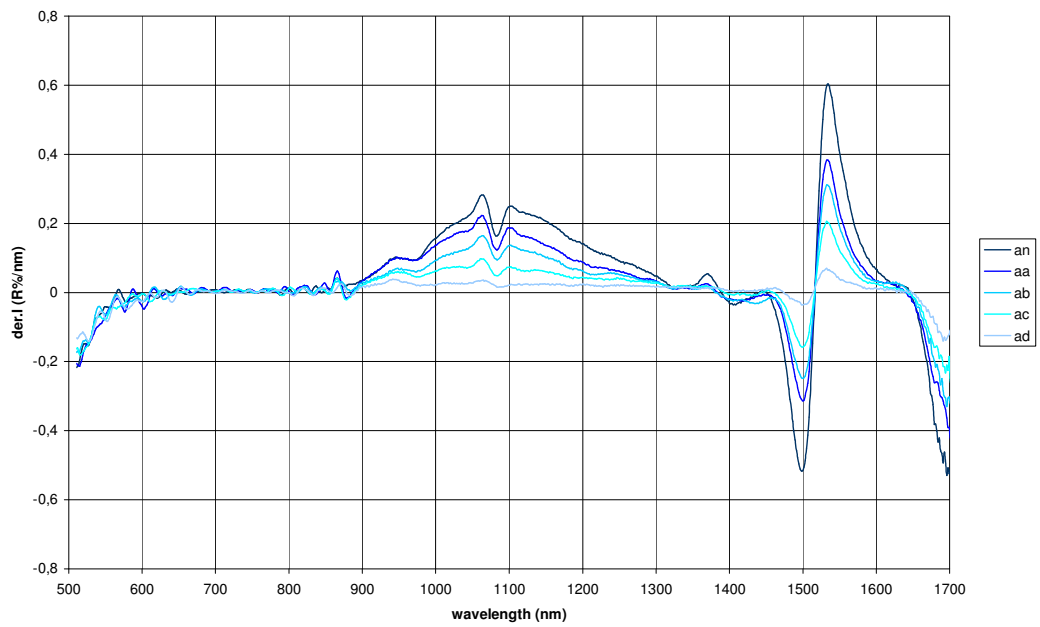


Fig. 10.9 – Derivate prime degli spettri dei pigmenti in stesure pittoriche.

Poiché la pittura ad olio viene ad assumere una importanza di prim'ordine nell'epoca rinascimentale, invero questo abbandono fu un poco evitato dal fatto che i pittori cominciarono, con l'epoca umanistica, ad abbandonare la concezione simbolica di colore per sposarne quella descrittiva. In questo caso erano dunque ammesse, anzi, valorizzate, le mescolanze di colore. In particolare l'azzurrite poteva recuperare in olio la sua brillantezza se mescolata ad un pigmento bianco, che dunque non ne alterasse la tinta originale, ma che diminuiva l'effetto di opacizzazione che l'olio dava alla polvere pura. Si vanno così ad ottenere mescolanze azzurrite-bianca (il pigmento bianco prediletto nella storia dell'arte) che davano impressioni cromatiche simili a quelle dell'azzurrite pura in affresco ed alla sua gamma di desaturazioni originate dalla macinazione.

A livello spettrale tuttavia questa mescolanze abbiamo già visto (vedi appendice B) come cambiano lo spettro dell'azzurrite originale. La fig. 10.10 mostra come le stesure ad olio di mescolanze azzurrite-bianca portino essenzialmente, per i risultati cromatici assimilabili a quelli dell'azzurrite macinata fine, ad uno shift dello spettro in verticale, e non ad una deformazione dipendente dalla lunghezza d'onda come avveniva per le macinazioni. La miscela dell'azzurrite con la bianca non genera shift dello spettro, come si nota nella fig.10.11, e lo spostamento verticale è interpretabile quasi come uno shift rigido di tutto lo spettro verso riflettanza maggiori finché lo spettro è abbastanza lontano da quello del bianco. La derivata prima mostra infatti un andamento molto simile per i campioni con diverse quantità di bianco, mentre le derivate prime dei campioni puri in olio con diversa macinazione sono tra loro molto diverse. Possiamo dunque concludere che a livello di spettro di riflettanza è possibile distinguere effetti di desaturazione dovuti al bianco rispetto ad effetti di desaturazione dovuti alla diversa macinazione del pigmento. In questo caso il miglior indice di discriminazione è l'osservazione simultanea del valore asintotico di base del picco gaussiano nel range 500-800 nm e la profondità del picco in IR a 1500nm.

Un fattore che potrebbe essere ancora più significativo è il rapporto tra altezza del picco nel blu e valore asintotico di base: infatti con il ridursi delle dimensioni delle particelle questo rapporto aumenta, mentre all'aumentare della presenza di bianco nella miscela questo rapporto diminuisce, spiegando ad esempio quale delle due metodologie può essere stata impiegata nell'ottenere una sfumatura azzurra in un affresco. Per le misure realizzate in questo capitolo non è invero possibile stabilire quanto sia realmente significativo questo parametro, in quanto il massimo del picco non è completamente definibile in quanto è all'estremo del dominio di misura.



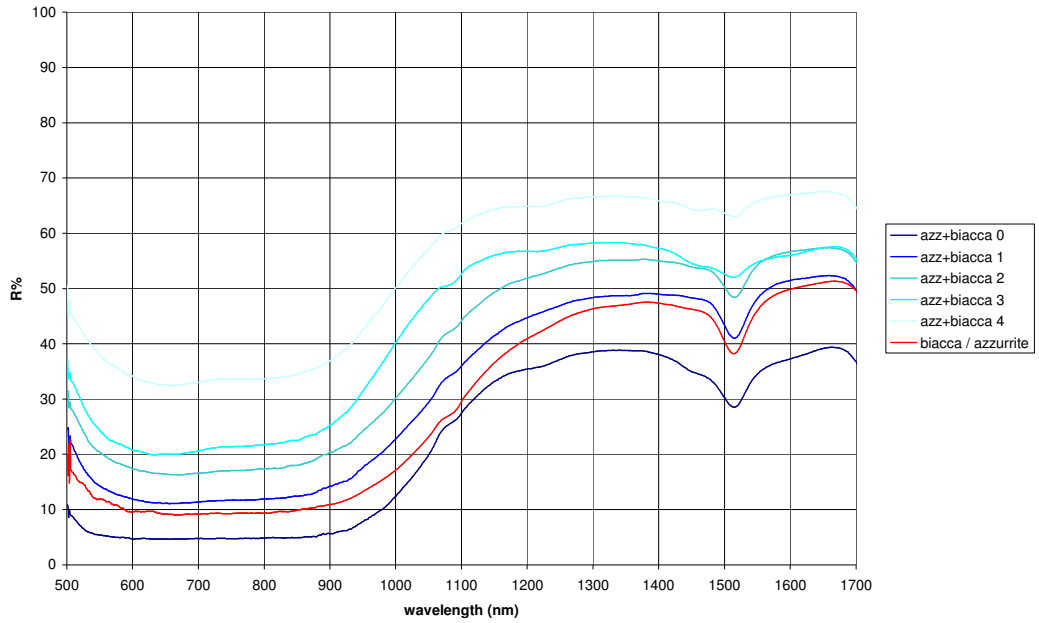


Fig. 10.10 – Spettri delle mescolanze di Azzurrite con diverse quantità di biacca (azz+biacca) e spettro di un campione a velatura di biacca su azzurrite

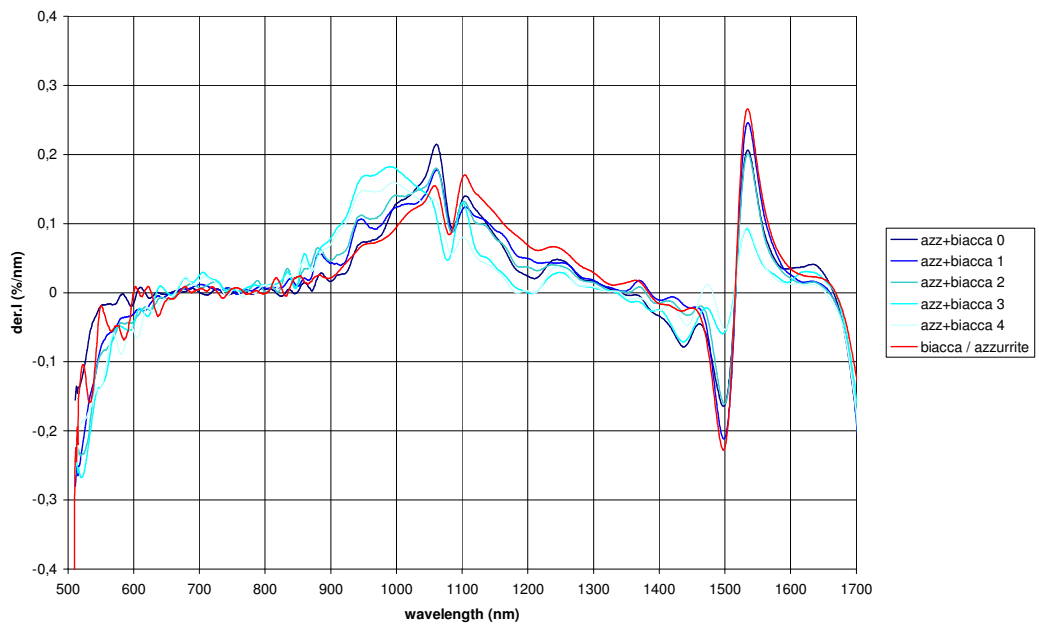


Fig. 10.11 – Derivate degli spettri di fig.10.10.

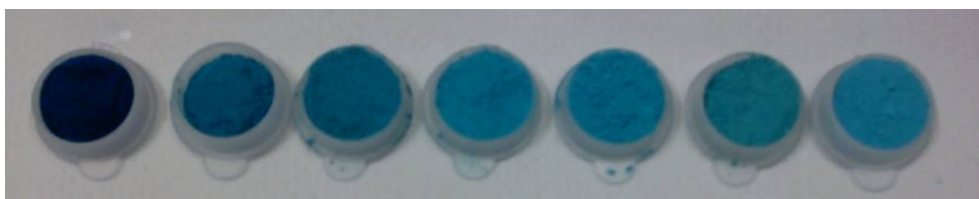


Fig.10.12 – Campioni in polvere a diverse macinazioni del pigmento verderame.

### 10.3 Studio del verderame a diverse macinazioni

Un discorso analogo a quello affrontato per l'azzurrite può essere fatto anche per il verderame. Questa polvere ottenuta tramite processi chimici poco raffinati è di norma asportata fisicamente dalla superficie del rame per raschiatura e dunque è composta di particelle piuttosto grandi. Senza riportare l'analisi granulometrica dei vari campioni realizzati, nelle fig.10.13-10.16 sono mostrati gli spettri di riflettanza dei campioni in polvere realizzati con *ball mill* e solamente campioni in stesura pittorica ottenuti con le polveri dalla N alla D, ossia quelle realizzate con livello di macinazione 5 per gli stessi tempi di macinazione usati per i campioni di azzurrite. La lettera F davanti alla lettera che identifica il campione sta ad indicare nell'archivio dei pigmenti il verderame.

È interessante notare alcune particolarità di questi spettri che seguono andamenti opposti a quelli dei campioni di azzurrite. In primo luogo si notano nella fig.10.13 due campioni con uno spettro di riflettanza ben diverso dagli altri: si tratta dei campioni FE ed FX. A differenza di tutti gli altri, questi campioni sono stati ottenuti con una velocità di *ball mill* a livello 7.

Probabilmente la maggior velocità con cui sono stati ottenuti comporta un aumento di temperatura dovuta all'attrito delle sfere di acciaio dentro il cilindro, l'energia dissipata in questo movimento non riesce ad essere dispersa a temperatura ambiente come per la velocità inferiore, e di conseguenza si ha un leggero aumento di temperatura che potrebbe aver portato a leggere alterazioni chimiche o di struttura fisica delle particelle che dunque comportano uno spettro essenzialmente diverso.

La diversità di questi due spettri rispetto a tutti gli altri consiste nel non avere la salita caratteristica nell'IR alta come gli altri, nonostante mantenga un poco il picco caratteristico a 1450 nm. Lo spettro in derivata di fig. 10.15 mette ben in evidenza i picchi caratteristici anche per 1480 e 1650 nm.

La stesura ad olio dei pigmenti permette invece di osservare come la dispersione in un mezzo con differente indice di rifrazione comporti nella banda IR, quella di lunghezza d'onda dell'ordine di grandezza delle particelle dei campioni più macinati, comporti una diminuzione della riflettanza percentuale con il diminuire della dimensione delle particelle, così come era avvenuto per l'azzurrite in olio.

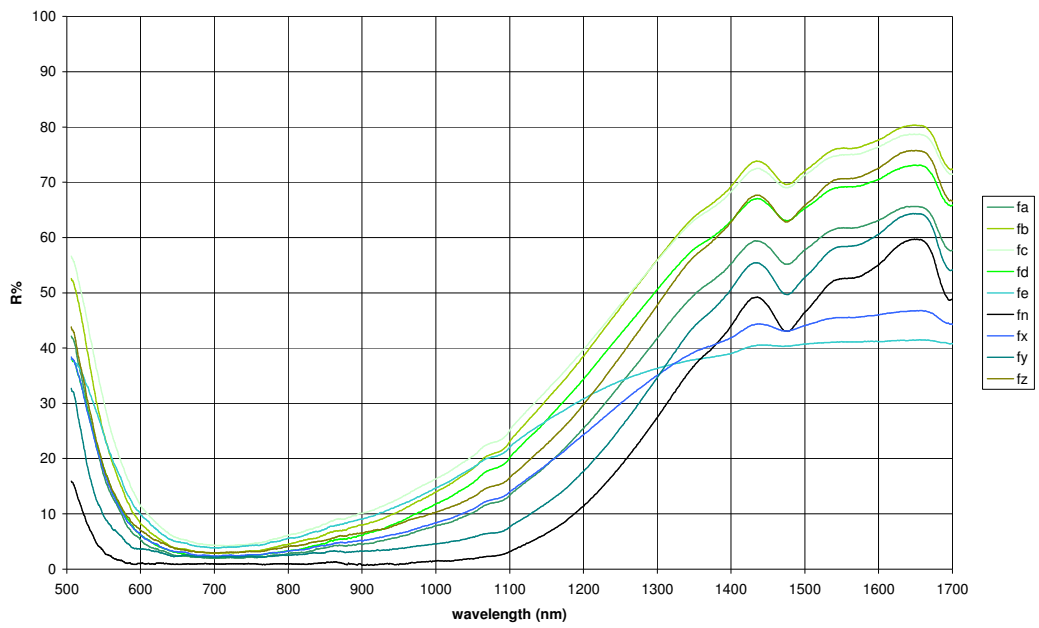


Fig.10.13 – spettri di polvere di verderame a diverse macinazioni, ottenute regolando la ball mill a diverse velocità e con tempi di macinazione differenti.

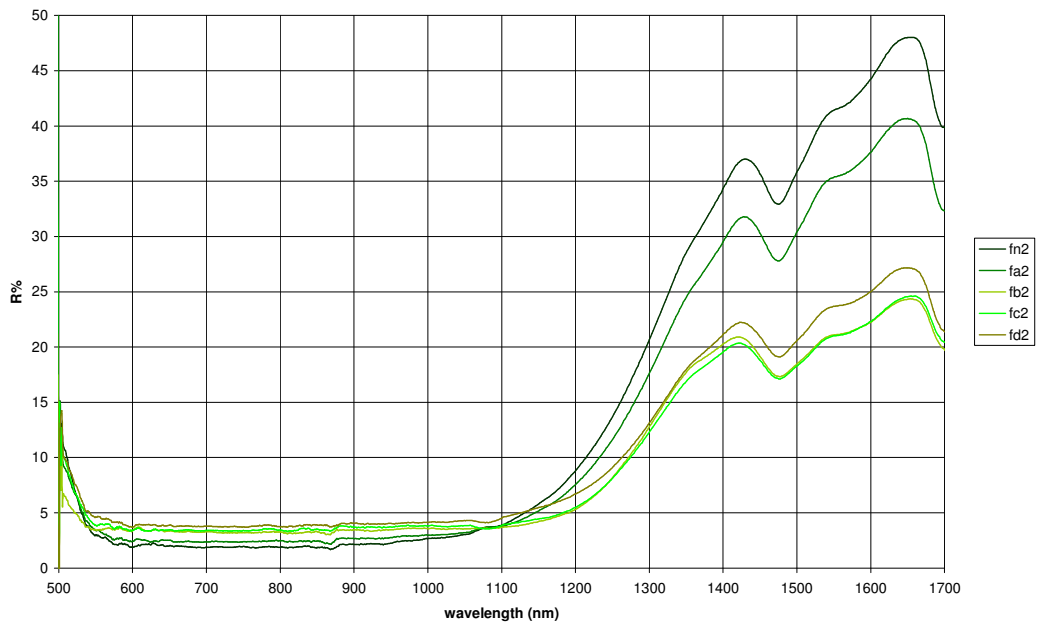


Fig.10.14 – spettri di stesure in olio su carta di verderame a diverse macinazioni, ottenute regolando la ball mill sempre alla stessa velocità ma con tempi (da n fino a d nell'ordine) via via maggiori..

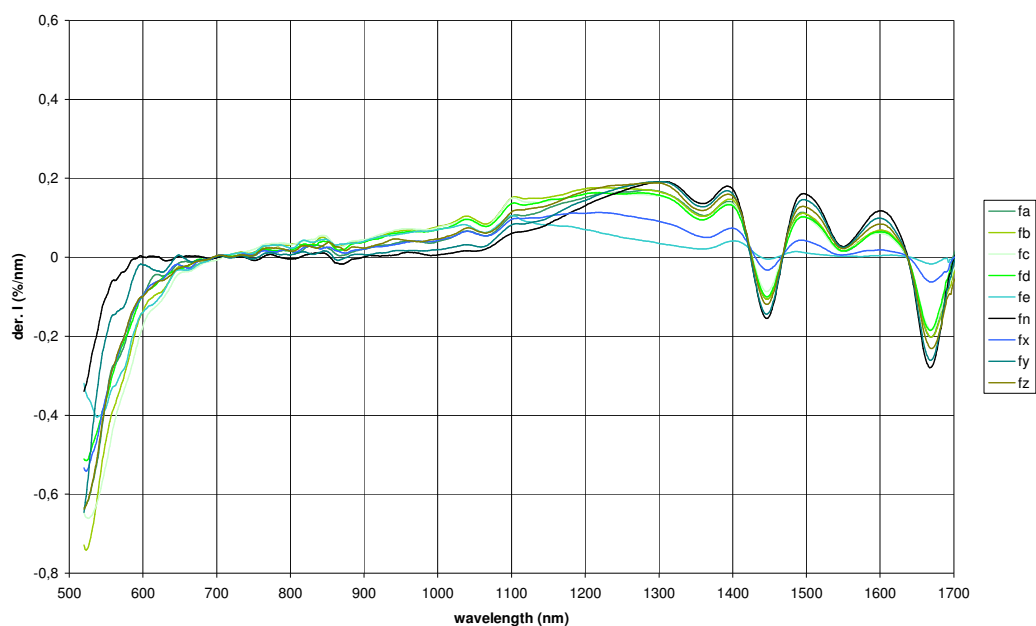


Fig. 10.15 – Derivate prime degli spettri dei campioni in polvere di verdera a diversa macinazione

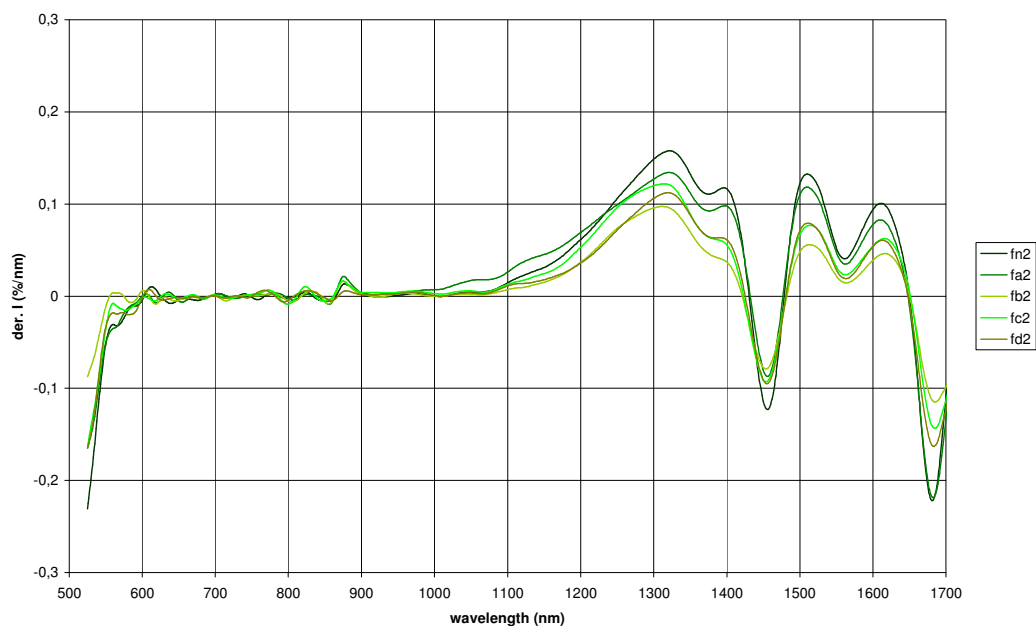


Fig. 10.16 – Derivate prime degli spettri dei campioni in stesura ad olio di verdera a diversa macinazione.

## CAPITOLO 11

# STUDIO DI MISCELE BINARIE DI PIGMENTI COLORATI

Obiettivo principale di questo lavoro è quello di poter simulare a partire dal semplice modello di Kubelka-Munk sviluppato nell'opportuna direzione delle miscele binarie, lo spettro di riflettanza di miscele di pigmenti colorati.

Mentre nel capitolo e 9 è stato fatto il percorso a ritroso, ovvero sono stati determinati i coefficienti di scattering  $S$  e di assorbimento  $K$  sperimentali, a meno di un fattore di scala dal valore  $S_w$  (coefficiente di scattering della polvere di bianco di bario), nel presente capitolo utilizziamo questi stessi coefficienti per poter simulare, e verificare sperimentalmente, lo spettro di miscele di due pigmenti colorati.

Il modello presentato nell'ultimo paragrafo del capitolo 5 è estendibile a qualunque miscela di pigmenti per cui siano note le concentrazioni relative in volume dei singoli componenti, o, in alternativa (e questa è la metodologia sperimentale da noi utilizzata) le concentrazioni  $C$  in massa e le densità  $d$  delle particelle dei vari pigmenti in modo da determinare la loro concentrazione in volume in modo indiretto. Si determina facilmente, nel caso di miscele binarie, la concentrazione in volume a partire dalla concentrazione in massa dei due componenti della miscela, secondo la formula 11.1:

$$(11.1) \quad C_{1v} = \frac{C_{1m}d_2}{C_{1m}d_2 + C_{2m}d_1}$$

Dove il pedice  $v$  indica la concentrazione in volume, il pedice  $m$  la concentrazione in massa, ed i pedici 1 e 2 i due pigmenti nella miscela binaria.

La concentrazione del secondo pigmento per simmetria è dunque:

$$(11.2) \quad C_{2v} = \frac{C_{2m}d_1}{C_{1m}d_2 + C_{2m}d_1} = 1 - C_{1v}$$

Determinate le concentrazioni in volume dei pigmenti usati nella miscela e conoscendo i loro fattori K ed S, come riportati nell'appendice B si risale attraverso la formula 5.21 al rapporto K/S della miscela binaria. Da questa, attraverso la relazione 5.11 si determina, per ciascuna lunghezza d'onda, il valore della riflettanza percentuale. Questi valori dovrebbero dunque coincidere con quelli osservati sperimentalmente per i campioni realizzati con la miscela.

Il caso di maggior interesse è ovviamente quello della pittura ad olio, massimo ambito in pittura per cui venivano utilizzate le miscele di diversi pigmenti colorati per ottenere una grande quantità di tinte e sfumature.

### 11.1 Velature e mescolanze

L'utilizzo delle miscele nella pittura rinascimentale avveniva secondo due tecniche ben differenti e che per sinteticità classifichiamo qui come tecnica fiamminga e tecnica italiana, pur essendoci una grande quantità di eccezioni sia nel Rinascimento che nei secoli successivi riguardanti l'adozione della tecnica più diffusa in un'area geografica da pittori dell'altra area. Tra tutti i più noti sono Leonardo, Antonello da Messina e Caravaggio, che hanno basato la loro opera pittorica del metodo di stesura dei colori caratteristico dei pittori fiamminghi, quali ad esempio Jan Veermer. Mentre Leonardo ha sviluppato autonomamente questa tecnica, fu proprio Antonello da Messina, dopo un viaggio nelle Fiandre, a far conoscere questa tecnica ai pittori dell'area italiana.

La tecnica italiana è caratterizzata dalla stesura di colore in miscele omogenee preparate prima della stesura del colore sulla tela: in questo modo ad esempio, per ottenere un colore verde si mescolava sulla tavolozza del giallo e del blu, e successivamente lo si portava sulla tavola. In questo caso dunque le particelle di pigmento dei due differenti colori sono mescolate insieme in modo uniforme. [62] La tecnica fiamminga ricorreva invece alle velature, ossia strati di un solo pigmento molto sottili e trasparenti sovrapposti l'uno all'altro. Ad esempio quindi per ottenere una tinta verde si poteva procedere sovrapponendo uno strato semitrasparente blu su un fondo giallo, o anche viceversa. Questa tecnica, più elaborata e delicata di quella italiana, conferiva ai dipinti una profondità di colore ed una maggior luminosità, oltre a poter ottenere delle sfumature più omogenee, ma come svantaggi aveva una gestazione del dipinto più lunga. Ci sono testimonianze che individuano in quadri fiamminghi anche 10-15 velature una sovrapposta all'altra. [63] [64]

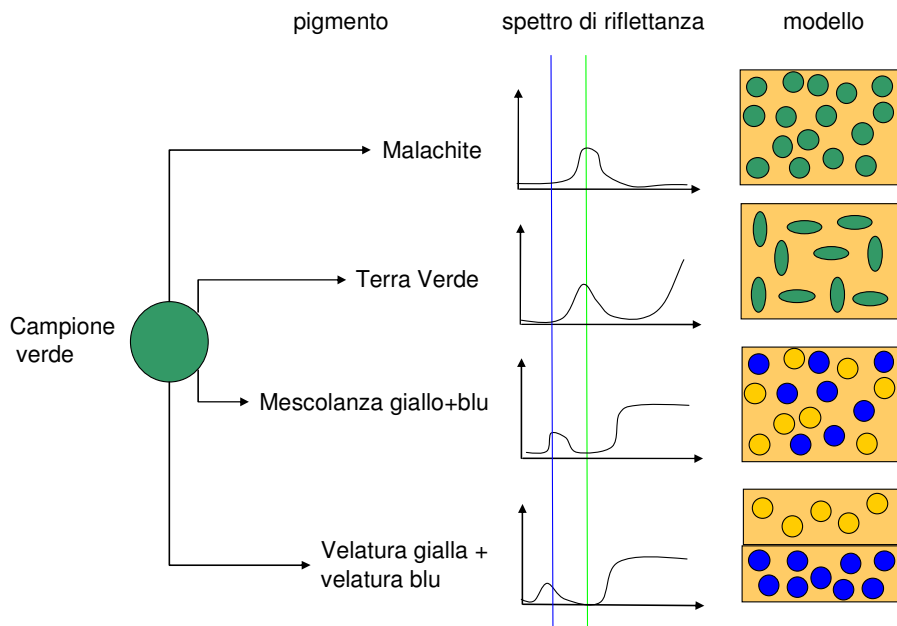


Fig. 11.1 – Schema delle possibilità di origine di una tinta secondaria (in questo caso il verde) negli strati pittorici

La fig. 11.1 mostra come poteva essere ottenuta una determinata tinta in pittura già nel Rinascimento. Ad esempio un colore verde era ottenibile con due pigmenti di natura differente ma simile tinta, magari mescolati con una piccola quantità di bianco a cambiarne la saturazione, ma anche mescolando due colori primari differente come giallo e blu, secondo la tecnica italiana, o ancora come velature di giallo su blu o viceversa blu su giallo. Altre sfumature potevano essere ottenute mescolando o velando pigmenti verdi con altri pigmenti verdi, o gialli o blu. È evidente quindi che le possibilità artistiche, rispetto all'arte medioevale, diventano innumerevoli, e così anche l'identificazione dei pigmenti diventi una sfida molto interessante e per niente facile. Ovviamente il solo studio rifletto grafico non è in grado di ricostruire in modo sicuro la tecnica e la composizione degli strati; in questo caso vengono in soccorso altre tecniche elementari (tra tutte l'XRF) ed anche uno studio storiografico dei pigmenti usati da un particolare pittore o ancora informazioni storiche sull'introduzione dei pigmenti in pittura come già anticipato nel capitolo 2: è una cooperazione tra tutte queste tecniche scientifiche e di storia dell'arte che permette di descrivere al meglio lo strato pittorico in analisi. [65] Nei paragrafi che seguono abbiamo limitato lo studio a tre tinte secondarie ottenibili con miscele di particolare interesse.

In primo luogo la tinta verde, la più utilizzata nella pittura descrittiva rinascimentale, che necessitava di una gran quantità di sfumature per rappresentare i paesaggi naturali. La tinta arancione è molto interessante in quanto non esistevano disponibili sul mercato pigmenti dalla colorazione intensa (fino all'avvento dell'arancio di Cromo solamente il realgar aveva una tenue nuance arancione). Infine la terza miscela binaria per eccellenza, invero non molto usata in pittura: il porpora ottenuto mescolando pigmenti blu e rossi.

### **11.2 Miscele e velature dalla tinta verde**

La prima grande discriminazione che è possibile fare riguardo alle tinte verdi utilizzate in pittura ad olio distingue i pigmenti puri i colore verde dal verde ottenuto come risultato secondario. Nel primo caso lo spettro di riflettanza del campione ha sempre, qualsiasi sia il pigmento verde, un picco caratteristico per le lunghezze d'onda del verde (si confrontino in proposito gli spettri di riflettanza dei pigmenti verdi dell'appendice B). Nonostante i pigmenti puri verdi si differenzino notevolmente per la forma dello spettro, soprattutto per le lunghezze d'onda della banda del rosso e del NIR, questi sono tutti caratterizzati dal picco di riflettanza alla lunghezza d'onda di circa 510 nm.

Gli spettri ottenuti utilizzando i pigmenti giallo e blu combinati ad ottenere una tinta verde sono invece caratterizzati da un picco di riflettanza del blu a meno di 500 nm e dalla spalla caratteristica del giallo presente nella miscela, come mostrato nelle fig. 11.2-11.5.

Per cercare di avere una discreta trattazione statistica sono stati realizzati campioni combinando due diversi tipi di giallo con due diversi pigmenti azzurri: sono stati scelti per ragioni storico-artistico il giallo di Napoli, il giallo di zinco, l'azzurrite ed il blu di Cobalto. In tutti gli spettri ottenuti dalla combinazione di questi pigmenti, sia in mescolanza che in velatura, il picco caratteristico nel range 400-600nm è sempre posizionato come quello del blu contenuto nella miscela, e quindi consente di discriminare facilmente il risultato verde dovuto alla miscela da quello dovuto ad un pigmento verde. [66] [67]

È invece più difficile la distinzione tra la tecnica della velatura e quella della mescolanza. I campioni realizzati, per diverse concentrazioni dei due pigmenti nel caso delle mescolanze, e diversi spessori del layer superiore nel caso delle velature, hanno spettri in prima approssimazione molto simili quando i pigmenti utilizzati sono gli stessi. La prima grande conclusione che si può trarre dal confronto degli spettri è che la disposizione di una velatura gialla sul fondo produce uno spettro di riflettanza molto simile al giallo se lo strato è spesso o del tutto blu nel caso lo strato sia sottile, senza possibilità di soluzioni intermedie:



questo comportamento è dovuto alla forte diffusione del pigmento giallo rispetto a quello blu, che non permette alla luce di risentire dell'assorbimento dello strato inferiore (quello scuro) se non quando lo strato giallo è praticamente assente. Anche l'aspetto visivo di questi campioni non è, da vicino quello di un pigmento verde omogeneo, ma si è in grado di distinguere bene le componenti gialle da quelle blu. È per questa ragione che nella tecnica a velatura era sconsigliato usare pigmenti chiari in velatura sopra quelli scuri tale soluzione veniva infatti adoperata non per creare un effetto di colore secondario ma solamente nei casi in cui si voleva dare l'idea di sovrapposizione di oggetti differenti nello spazio. Celebri sono i casi della polvere sugli acini d'uva della natura morta di Caravaggio, o ancora i veli semitrasparenti di figure di Madonne o di dame borghesi nella diffusa ritrattistica dell'epoca.

Da questa osservazione possiamo quindi escludere tra le tecniche per ottenere il colore verde (ma analogamente vale per la tinta arancione formata a partire da rosso e giallo) quella della velatura del colore chiaro su fondo scuro.

La disposizione opposta degli strati è invece molto più vantaggiosa e permette di ottenere una tinta verde brillante e cangiante in diverse sfumature. In questo caso infatti parte della luce incidente è assorbita mentre la parte restante arriva allo strato successivo, viene alterata secondo le caratteristiche dello strato giallo sottostante, e una grande quantità viene retro diffusa. I pigmenti blu non assorbono completamente le lunghezze d'onda del giallo, così parte della radiazione che raggiunge lo strato sottostante è delle lunghezze d'onda caratteristiche del giallo e viene riflessa all'indietro. Inoltre le particelle della velatura blu sono poco concentrate nel medium oleoso così parte della radiazione incidente arriva allo strato sottostante giallo senza essere stata prima alterata dal blu. In questo modo la diversa concentrazione di particelle di pigmento blu nel layer sovrastante il fondo comporta un diverso colore risultate: più sono concentrate più il colore tende al verde scuro e bluastro, meno sono concentrate e più prevale la tinta del giallo sottostante. Un analogo risultato può essere ottenuto in linea di principio con diversi spessori di velature alla stessa concentrazione, anche se questo parametro sembra essere più difficilmente controllabile nella tecnica ad olio basata sull'uso del pennello a setole per la stesura del colore. [68]

Un elemento distintivo della pittura a velatura è l'importanza del legante olio, usato in quantità maggiori che nella tecnica a mescolanza proprio al fine di ottenere velature traslucide. Lo spettro di riflettanza dell'olio di lino pressato a freddo, usato nelle misure riportate in questo capitolo è caratterizzato da uno spettro piuttosto piatto nella regione del visibile, con una piccola convessità per le lunghezze d'onda del giallo, e che causa la tipica colorazione giallastra. Nella banda NIR invece lo spettro dell'olio è meno semplice e ha delle piccole fluttuazioni con l'aumentare della lunghezza d'onda che influiscono sullo spettro dell'intero campione, come mostrato nelle fig. 11.2 e 11.3. [69]

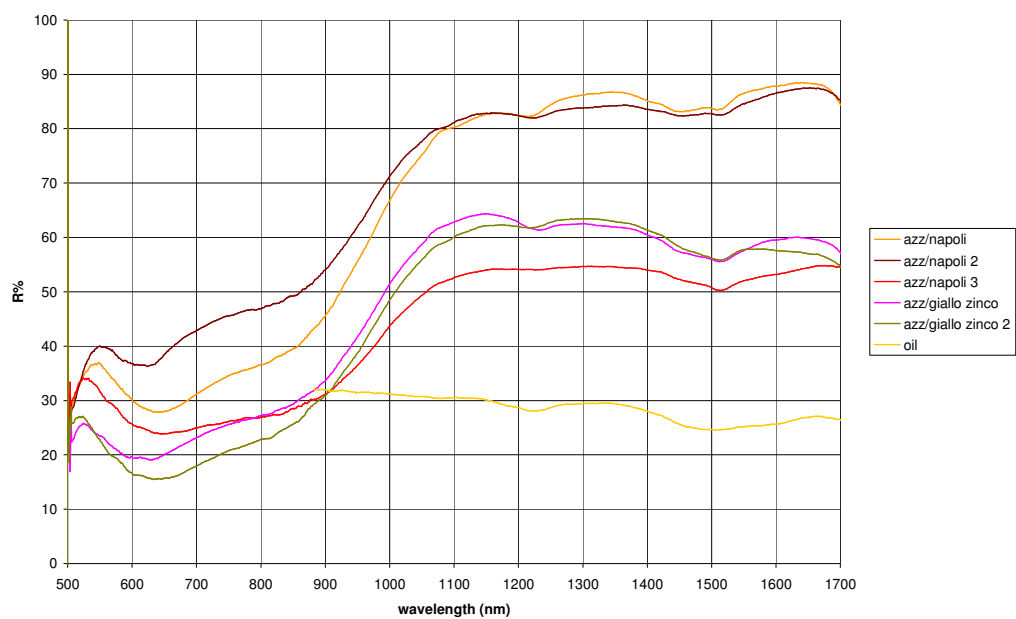


Fig. 11.2 – Velature verdi ottenute con sottile strato di azzurrite sopra pigmento giallo.

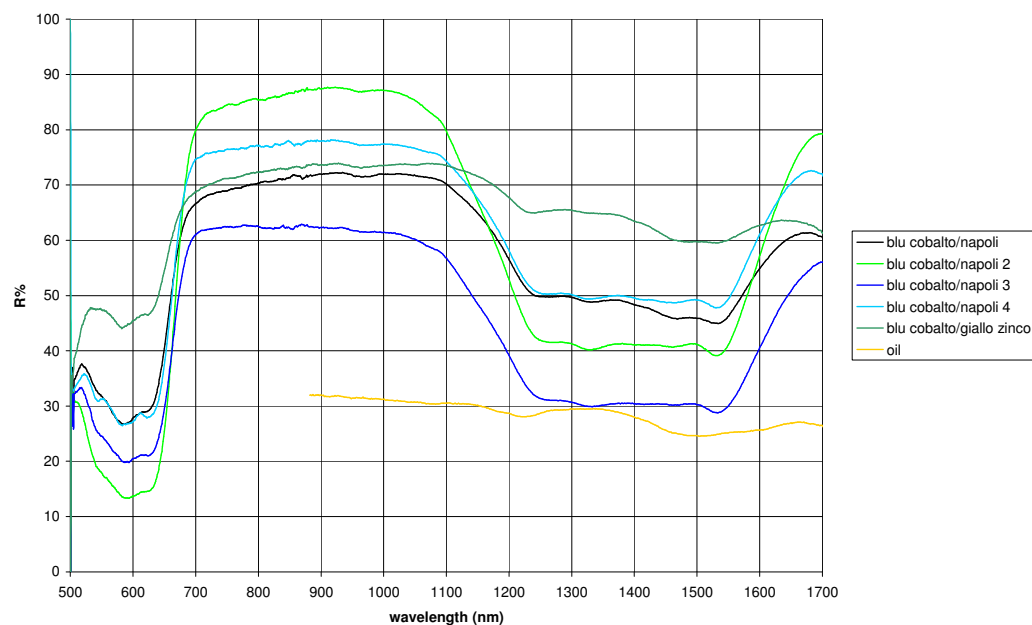


Fig. 11.3 – Velature verdi ottenute con sottile strato di blu di cobalto sopra pigmento giallo.

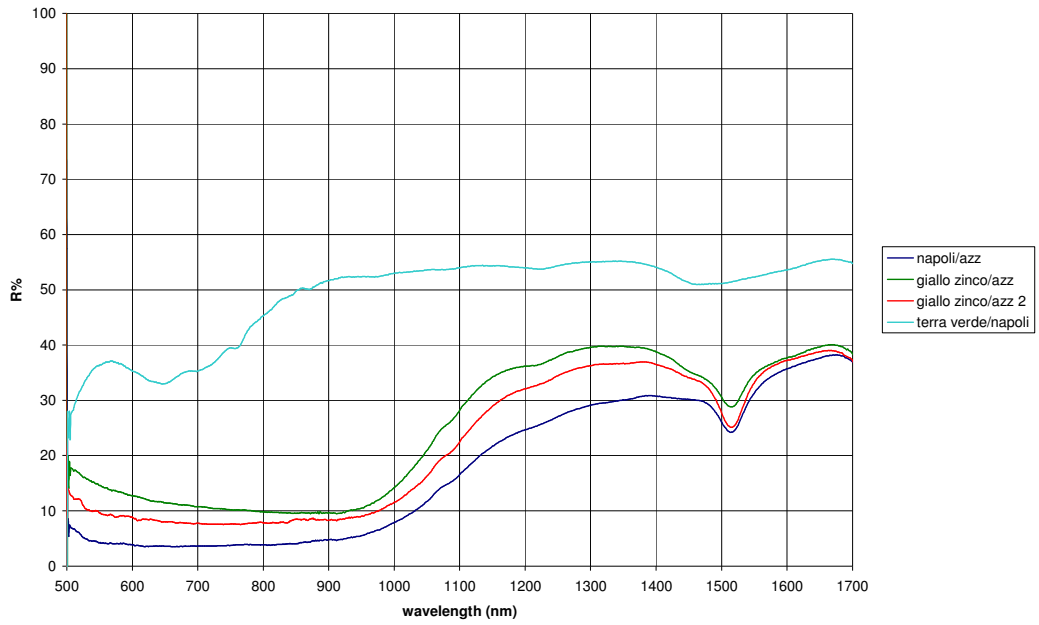


Fig.11.4 – Velature verdi ottenute con strato giallo su fondo blu di azzurrite. Lo spettro è molto simile a quello del pigmento azzurro puro.

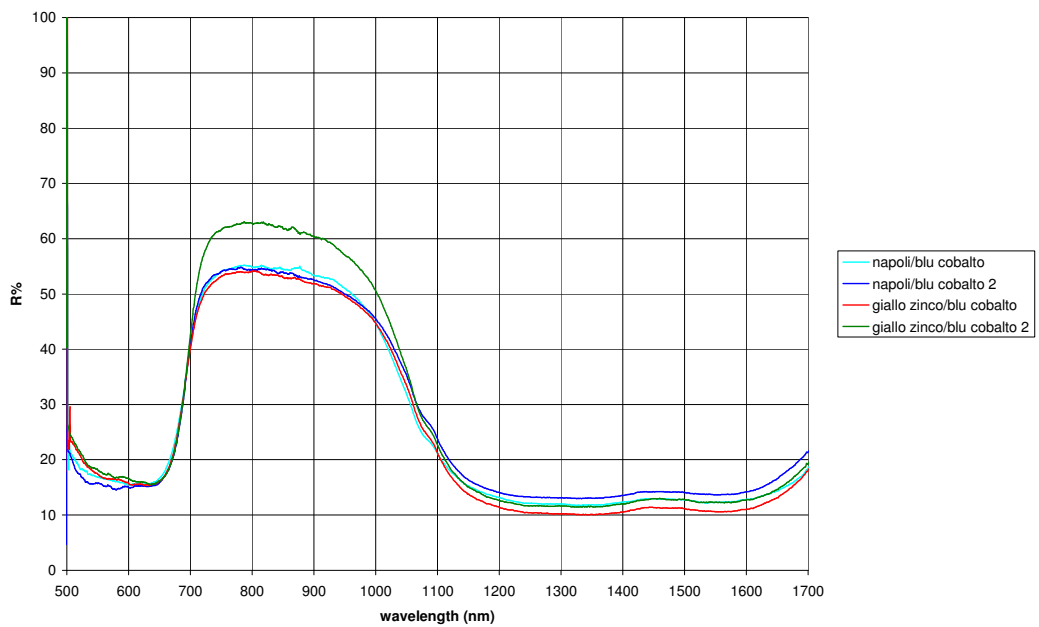


Fig.11.5 – Velature verdi ottenute con strato giallo su fondo blu di Cobalto. Lo spettro è molto simile a quello del blu di Cobalto e non porta tracce visibili della presenza del giallo.

Come già detto è difficile trovare caratteristiche degli spettri relativi ai campioni a velatura che li distinguano da quelli in mescolanza. Ma un elemento di forte differenziazione è ben visibile alle lunghezze d'onda di 580 nm - 700nm. In questa banda le mescolanze sono caratterizzate da uno spettro basso, in quanto sia il pigmento blu che il pigmento giallo hanno bassa riflettanza (fig.11.8 e fig.11.9), mentre gli spettri delle velature (fig.11.2 e 11.3) mostrano un rilevante aumento di riflettanza in questa banda, dovuto proprio alla presenza dell'interfaccia tra i due strati di particelle che causa un aumento di riflettanza anche dove il coefficiente di scattering è basso.

Quindi è proprio questa banda, la meno significativa nella determinazione dei pigmenti presenti nella miscela (che si riconoscono facilmente dai picchi o dalle spalle) a fornire una preziosa informazione sulla presenza di una velatura piuttosto che una mescolanza di pigmenti. Lo spettro in derivata prima aiuta ad identificare meglio il picco, come in fig. 11.16, ed in particolare mostra come la posizione di questo picco aggiuntivo di "secondo ordine" dipenda in realtà dal tipo di pigmento blu: per il blu di cobalto, essendo il range a bassa riflettanza stretto, il picco ha un range compreso tra 580 e 630 nm, mentre per l'azzurrite il picco dovuto alla velatura è compreso tra 630 e 800 nm, quindi molto più largo. Dove la riflettanza del blu diventa bassa nella banda NIR, la struttura a velature comporta un nuovo aumento di riflettanza che non è presente nello spettro del campione con mescolanza dei due pigmenti: nei due casi studiati solamente quello del blu di cobalto ha nella banda 1250-1650 nm una riduzione vistosa di riflettanza, che infatti comporta un leggero aumento di riflettanza dello spettro per quelle lunghezze d'onda.

Lo studio sistematico quantitativo è in realtà difficoltoso nel caso delle velature perché è difficile trovare un parametro quantitativo adeguato che permetta di distinguerle. Le analisi condotte si fermano dunque ad uno studio qualitativo. Nel caso delle mescolanze, come mostrato nell'introduzione a questo capitolo, è invece possibile tentare una stima quantitativa, ed a questo studio sono dedicati i paragrafi 11.4, 11.5 ed 11.6.

Una ultima annotazione riguarda le velature create utilizzando un pigmento verde ed un pigmento giallo o blu per alterarne in parte la tinta dominante. Lo spettro dei pigmenti verdi è in realtà più complicato di quello dei pigmenti blu, soprattutto per verdi di origine organica (le terre). È dunque difficile in questi casi riuscire a riconoscere nello spettro del campione realizzato in velatura le caratteristiche dovute al colore di fondo piuttosto che alla velatura. Nonostante questo caso può verificarsi in pittura, rappresenta una ulteriore evoluzione dello studio qui condotto e non è stato approfondito.

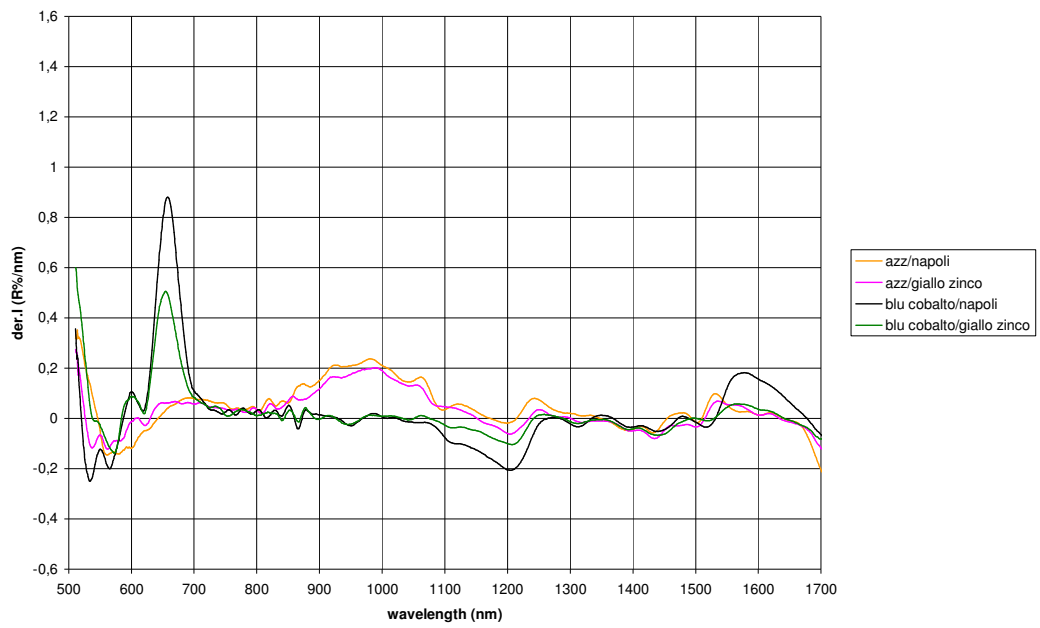


Fig. 11.6 - Spettri in derivata prima di velature ottenute con strato blu sopra strato giallo.

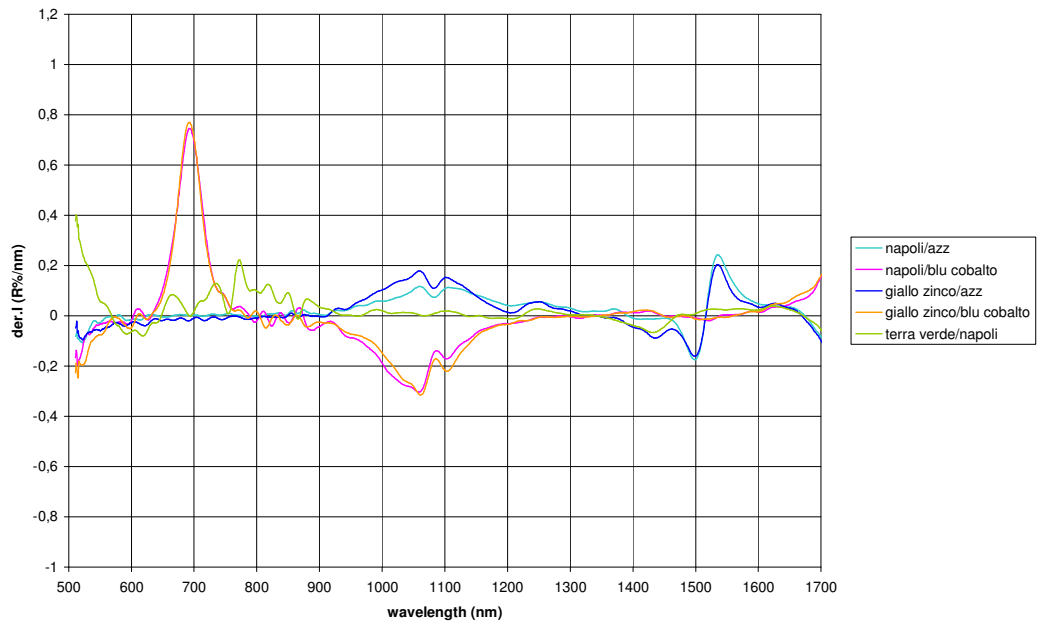


Fig.11.7 – Derivata prima degli spettri di velature ottenute con strato giallo sopra strato blu.

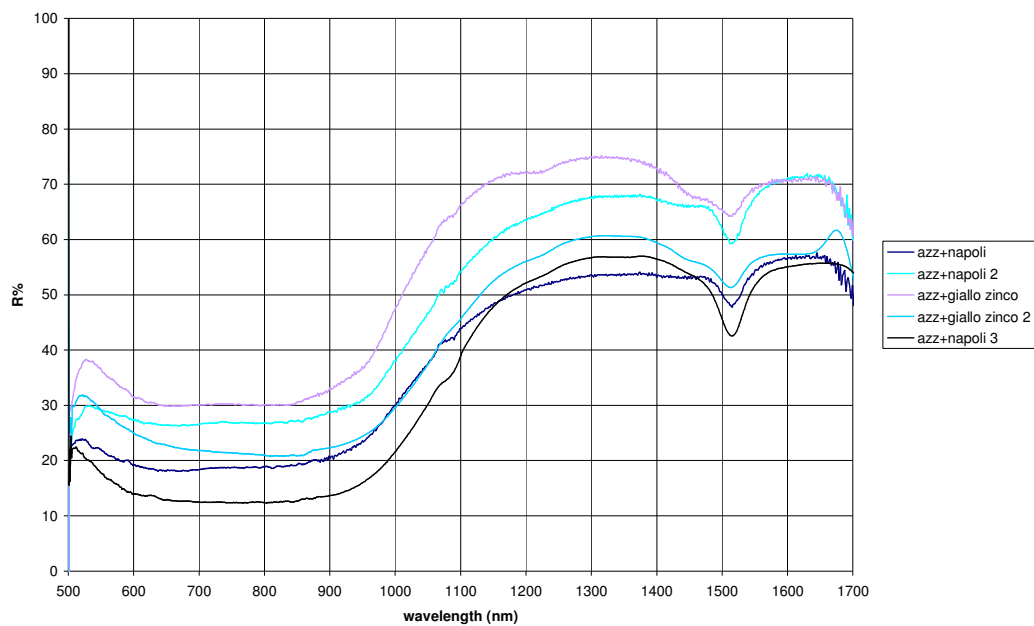


Fig.11.8 – Stesure di mescolanze verdi ottenute con azzurrite e pigmento giallo.

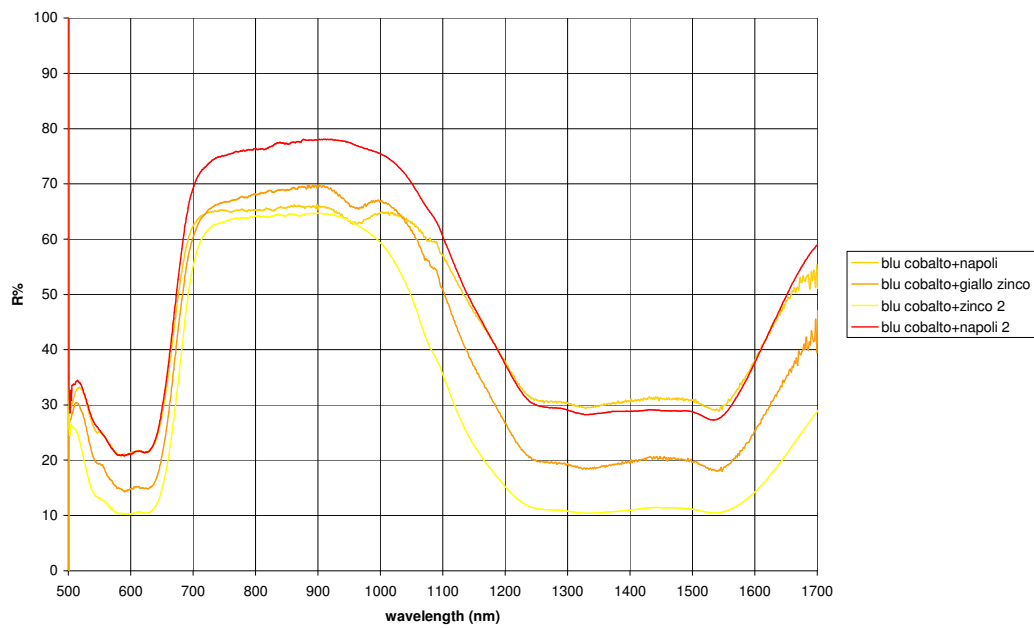


Fig.11.9 – Stesure di mescolanze verdi ottenute con azzurrite e pigmento blu di Cobalto.

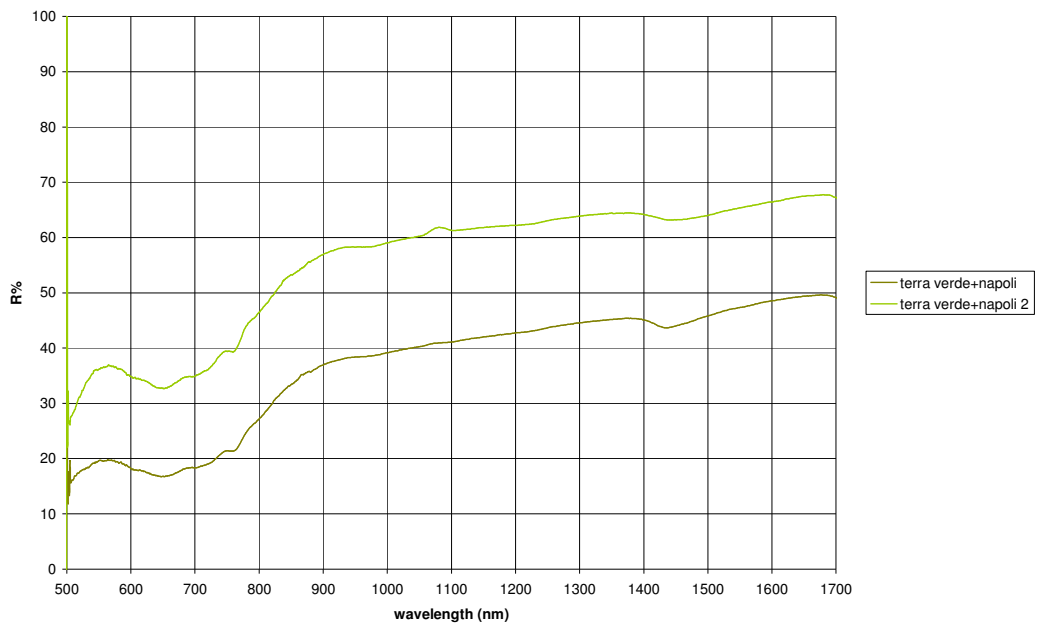


Fig.11.10 – Stesure di mescolanze verdi ottenute con pigmenti verde e giallo.

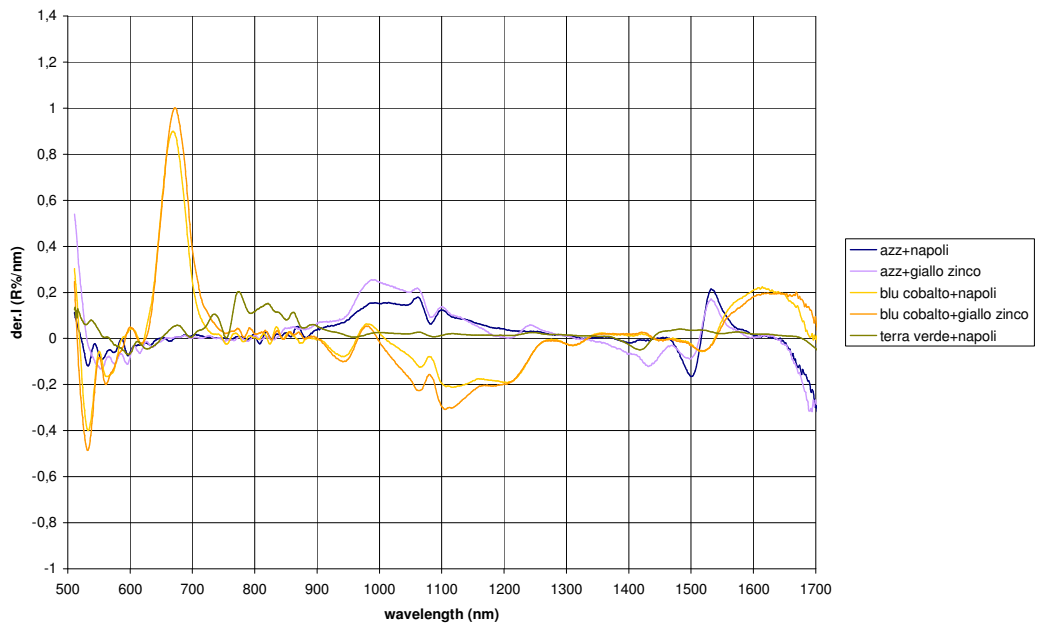


Fig.11.11 – Derivata prima degli spettri di mescolanze verdi.

### 11.3 Miscele e velature dalla tinta arancione

Lo studio della tinta arancione ottenuta in modo secondario è di grande interesse storico per la pittura ad olio. Infatti la mancanza di disponibilità di un pigmento arancione ha portato i pittori del Rinascimento a trovare una alternativa, e dunque hanno ricorso all'uso di pigmenti gialli e pigmenti blu. Come già descritto nel paragrafo precedente l'uso in velatura del giallo è sconsigliabile per ottenere una tinta omogenea ed equilibrata tra colore della velatura e colore del fondo, è dunque più opportuno stendere velature rosse su fondo giallo. I pigmenti utilizzati erano in primo luogo la lacca rossa, di buona disponibilità sul mercato ed il giallo Napoli, molto diffuso al tempo. Nei grafici mostrati nella fig. 11.12 si concentra l'attenzione sulle miscele di pigmenti gialli e rossi, andando anche a vedere le differenze che si ottengono usando come giallo il giallo di zinco e come rossi il cinabro (altro pigmento in uso all'epoca ma di certo più costoso e meno adatto della lacca a formare mescolanze con altri pigmenti, visto la sua scarsa pastosità). Un altro pigmento rosso che può essere utile per un confronto è il più moderno rosso di cadmio. In questi campioni risulta predominante l'effetto del pigmento giallo nella banda NIR, infatti il comportamento degli spettri alle lunghezze d'onda sopra i 1500 nm rispettano gli andamenti dei corrispondenti pigmenti puri per quelle lunghezze d'onda. A differenza dei campioni verdi in questo caso non è facile distinguere tratti caratteristici dei due pigmenti nella banda del visibile, in quanto sia i pigmenti rossi che i pigmenti gialli sono caratterizzati da una salita sigmoidale che avviene a lunghezze d'onda molto vicine (550-650 nm). Studiando però lo spettro in derivata prima si riesce a stimare in prima approssimazione il punto di flesso della salita, così da riuscire a distinguere facilmente i tre tipi di pigmenti rossi impiegati nella miscela: il rosso di Cadmio è caratterizzato da una derivata prima con massimo a 630 nm, indipendentemente dal tipo di pigmento giallo presente nella miscela, il cinabro è piccato a 600nm, ed infine la lacca rossa, caratterizzata da uno spettro meno ripido in questo range, ha in derivata prima una gaussiana più larga e meno alta. Nella banda dei 500-700nm invece è difficile stabilire quale sia il giallo presente nella miscela, per il fatto che dove i pigmenti gialli sono caratterizzati da salite, il rosso con cui sono mescolati ha riflettanza molto bassa e di conseguenza abbatte la salita di riflettanza del giallo presente nella miscela. Dove invece entrambi i pigmenti sono caratterizzati da alta riflettanza lo spettro risultante è anch'esso caratterizzato da alta riflettanza. I valori della spalla del pigmento rosso nella miscela sono i primi, in ordine di lunghezza d'onda, ad essere caratterizzati da alta riflettanza di entrambi i pigmenti che li compongono, e quindi la spalla della miscela è molto prossima a quella del pigmento rosso, o perlomeno il massimo di riflettanza viene raggiunto in prossimità della lunghezza d'onda in cui anche lo spettro del rosso arriva ai valori massimi di riflettanza. Quindi anche nel caso di miscele arancioni, studiando gli spettri nella banda 500-600 nm ed in contemporanea oltre i 1500nm si può determinare i pigmenti che compongono la miscela.



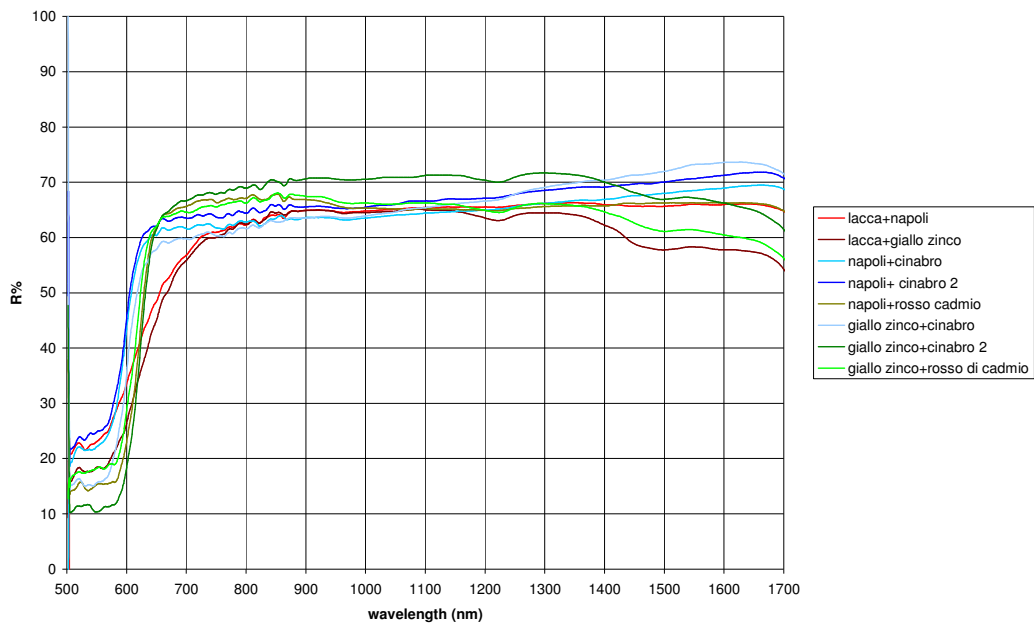


Fig.11.12 – Spettri di riflettanza di miscele arancioni

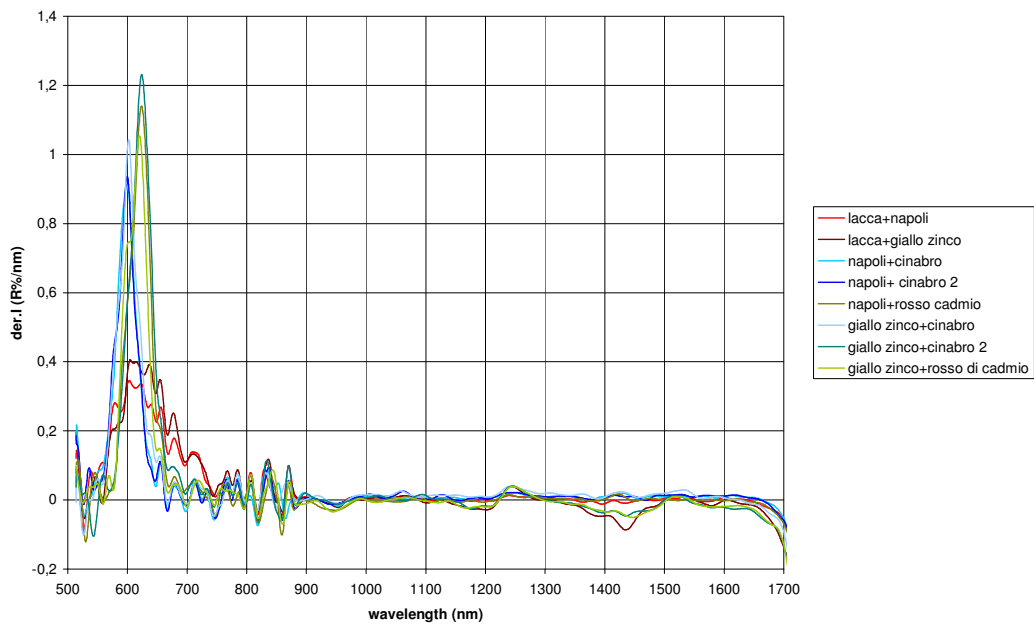


Fig.11.13 – Derivata prima degli spettri di riflettanza di miscele arancioni



Fig. 11.14 – Campioni di mescolanze di pigmenti gialli con blu. In alto da sinistra: giallo di zinco + azzurrite (5:1, 10:1, 2:1, 1:1), giallo di zinco + blu di cobalto (50:1, 10:1, 5:1). Sotto da sinistra: giallo Napoli + azzurrite (1:50, 20:1, 5:1), giallo di Napoli + blu di Cobalto (10:1, 5:1, 10:1, 1:1).

#### 11.4 Simulazione di spettri di miscele binarie con tinta verde

Nel caso di miscele binarie di pigmenti noti in concentrazioni note è possibile, come anticipato nell'introduzione a questo capitolo, e con i dati ricavati dai capitoli precedenti, ricavare in modo analitico lo spettro di riflettanza. Nel caso dei pigmenti verdi abbiamo simulato lo spettro per miscele di pigmenti diversi e diverse concentrazioni. La strumentazione utilizzata è stata quella disponibile presso i laboratori di Milano, e quindi quella presentata nel capitolo 3 a precisione inferiore, tuttavia il confronto tra spettri ottenuti sperimentalmente e attraverso la simulazione analitica è davvero interessante.

I pigmenti scelti sono i seguenti: giallo di Napoli, giallo di Zinco, Azzurrite e Blu di Cobalto; le concentrazioni realizzate sono state differenziate a seconda dei pigmenti coinvolti nelle mescolanze, in modo da ottenere tinte ben diversificate e non troppo simili a quelle dei pigmenti puri coinvolti nella miscela e sono riportate nel cartiglio della fig. 11.14 (proporzioni in massa). I valori di concentrazioni in massa sono stati convertiti attraverso le formule 11.1 e 11.2 in concentrazioni in volume, utilizzando le densità riportate nella tab. 2.9. gli spettri relativi alle stesure di fig. 11.14 sono riportati, raggruppati a seconda dei pigmenti mescolati, nelle fig. 11.15, 11.16, 1.18 ed 11.19. in tutti gli spettri riportati è evidente una certa disparità tra simulazione e spettro osservato sperimentalmente. Tale diversità, va chiarito, si può correggere cambiando nella simulazione la concentrazione dei pigmenti, come ad esempio fatto in fig.11.17, dove sono stati inseriti valori di concentrazione diversi nello spettro di simulazione in modo che coincidessero con quello misurato.

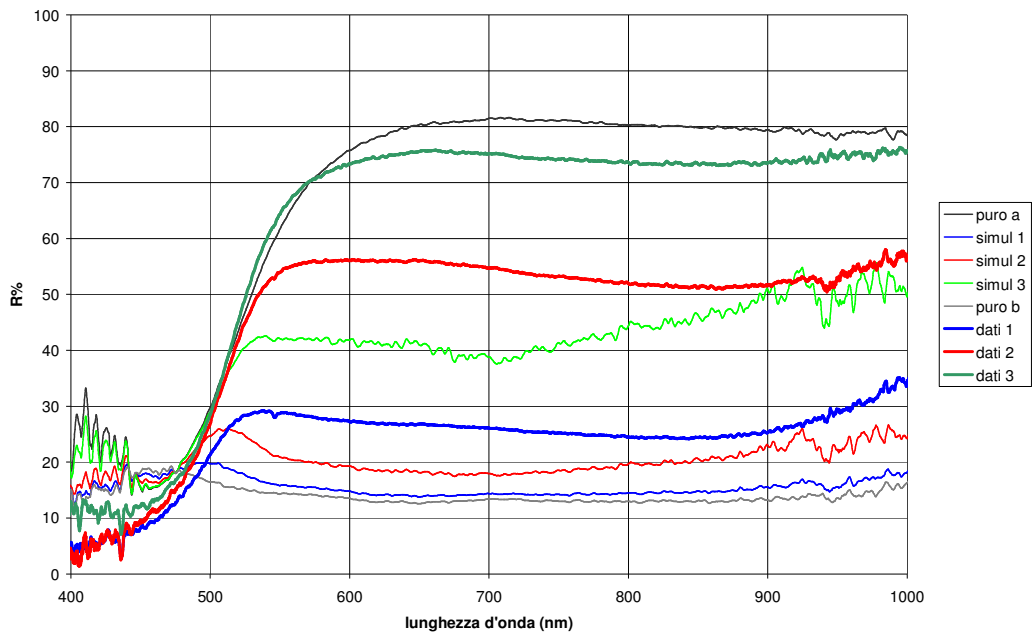


Fig. 11.15 – Spettri misurati (linee spesse) e relative simulazioni (linee sottili) per mescolanze giallo Napoli + Azzurrite secondo le tre proporzioni di fig. 11.14. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

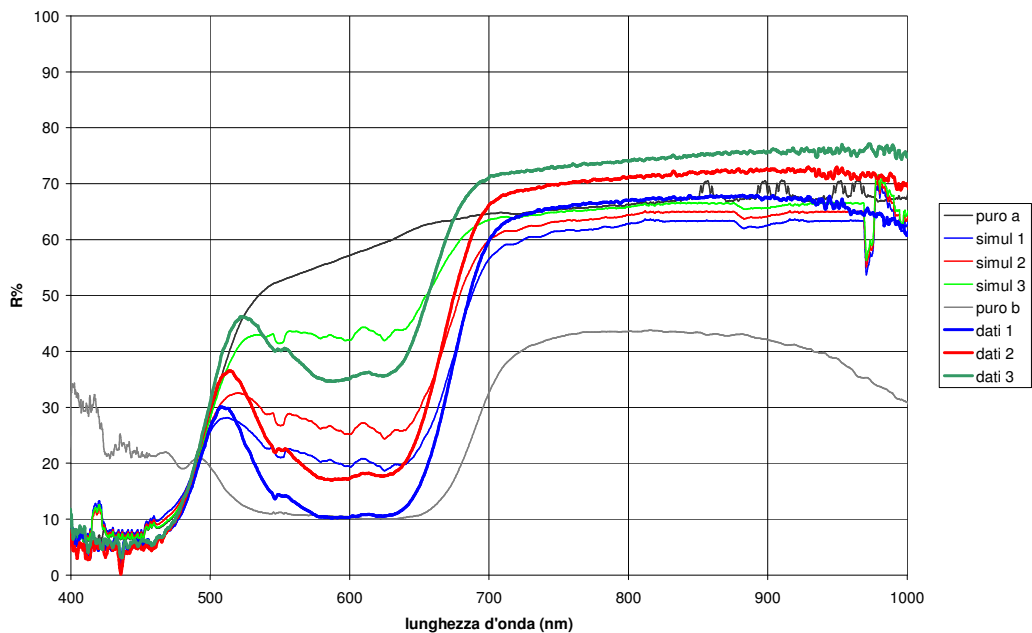


Fig. 11.16 – Spettri misurati (linee spesse) e relative simulazioni (linee sottili) per mescolanze giallo di Zinco + blu di Cobalto secondo le tre proporzioni di fig. 11.14 (è esclusa la 1:1). Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

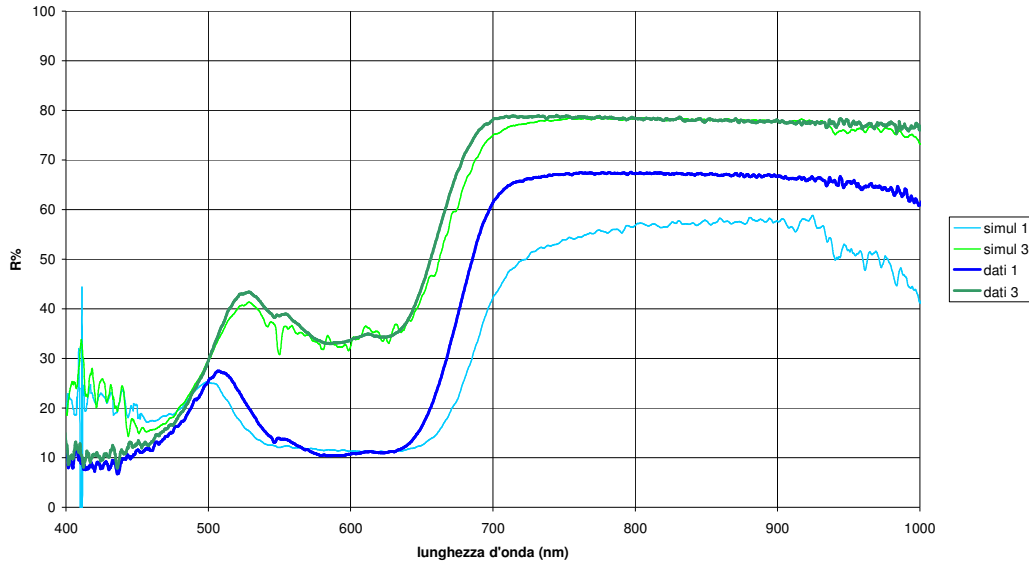


Fig. 11.17 – Simulazione degli spettri di fig.11.16 con la migliore simulazione. La migliore corrispondenza si ha per concentrazioni simulate diverse (quantità di giallo maggiore) di quelle reali.

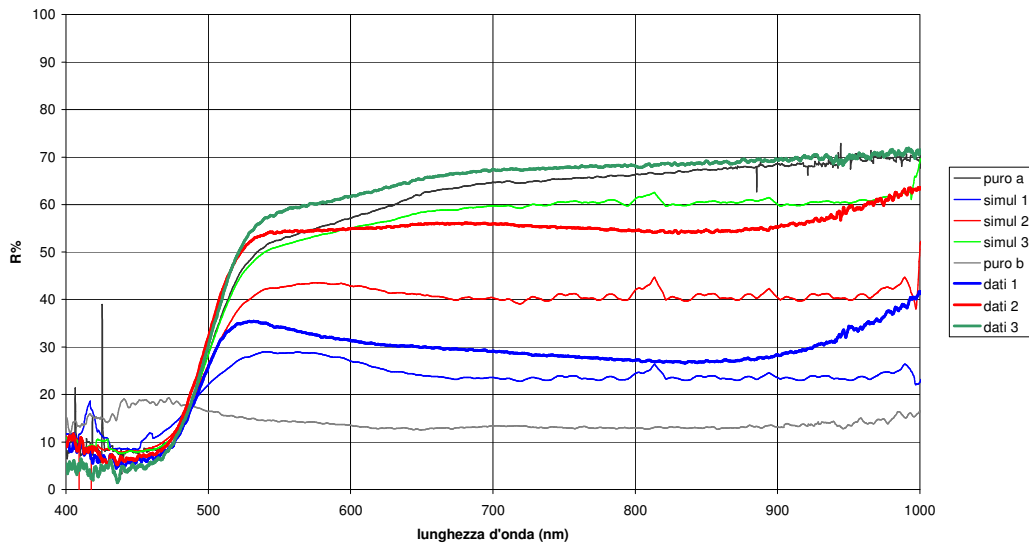


Fig. 11.18 – Spettri misurati (valori maggiori) e relative simulazioni (valori minori) per mescolanze giallo di Zinco + Azzurrite secondo le tre proporzioni di fig. 11.14. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

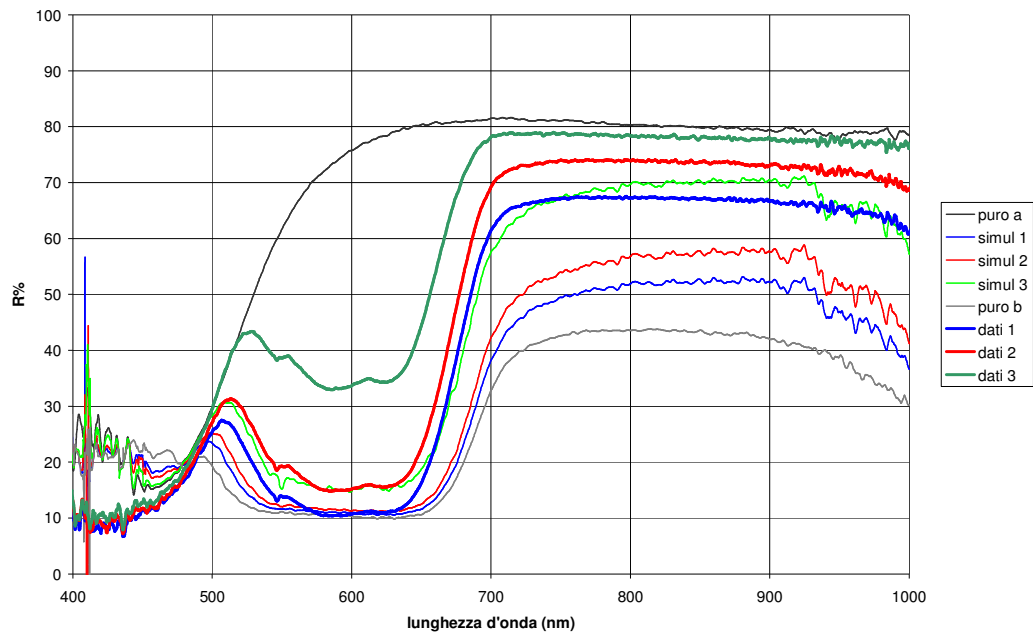


Fig. 11.19 – Spettri misurati (linee spesse) e relative simulazioni (linee sottili) per mescolanze giallo Napoli + Blu di Cobalto secondo le tre proporzioni di fig. 11.14 (è esclusa la 1:1). Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

In effetti è molto evidente come la forma qualitativa degli spettri sia ben ricostruita con questo metodo di simulazione, che si basa sugli spettri di K ed S del modello di Kubelka-Munk calcolati precedentemente nell'appendice B.

Il risultato qualitativo invero non è affatto da dare per scontato, in quanto ad esempio, la convoluzione degli spettri di riflettanza dei pigmenti usati nella miscela senza passare per i coefficienti K ed S portano a spettri di forma errata, dove la proporzione tra l'altezza dei picchi non è rispettata. [70]

Con il metodo di determinazione preventiva dei coefficienti K ed S invece è possibile ricostruire in primo luogo la forma dello spettro, ed in questo modo riconoscere semplicemente dalla firma spettrale della miscela i pigmenti in essa contenuta. Per una corretta analisi quantitativa deve essere ancora studiata una relazione tra le proporzioni da usare nel modello per la corretta ricostruzione dello spettro osservato e la reale concentrazione di pigmento nella miscela. Tuttavia già con questo modello è semplice comparare le concentrazioni di due campioni ottenuti con gli stessi pigmenti di partenza ma mescolati in quantità diverse: infatti i cambiamenti degli spettri simulati con l'aumentare della concentrazione di uno dei due pigmenti vanno di pari passo con quelli degli spettri osservati a partire da campioni realizzati con le stesse proporzioni. [71]



Fig. 11.20 – Campioni di mescolanze di pigmenti gialli con rossi. In alto da sinistra: giallo di zinco + lacca rossa (10:1, 5:1, 1:1), giallo di zinco + cinabro (10:1, 50:1, 5:1, 1:1). Sotto da sinistra: giallo Napoli + lacca rossa (10:1, 5:1, 1:1), giallo di Napoli + blu di Cobalto (10:1, 50:1, 5:1, 1:1).

In particolare è interessante notare lo spostamento del picco dovuto al blu verso destra e della spalla dovuta al giallo verso sinistra con l'aumentare della concentrazione del giallo. Questo spostamento è verificato sperimentalmente e previsto anche dalla simulazione.

Come già notato nei paragrafi precedenti i picchi nella banda del blu consentono il riconoscimento dei pigmenti blu presenti nella miscela, mentre la distinzione dei pigmenti gialli è meno definita ed in parte identificabile dal comportamento degli spettri nel punto più alto della spalla, anche se va precisato che lo spostamento della spalla della miscela e che è dovuta alla presenza del giallo, è molto condizionato dal pigmento blu presente nella miscela. In alcuni casi, come in fig. 11.16 gli spettri di riflettanza dei pigmenti puri a partire dai quali sono stati ottenuti i coefficienti K ed S secondo la procedura descritta nel cap.5 non sono compatibili con gli spettri delle miscele realizzate successivamente: infatti in questo caso lo spettro del pigmento puro giallo raggiunge valori di riflettanza più bassi di quelli delle miscele con il blu. È stato mostrato nel paragrafo 4.10 come in realtà le miscele non possono avere valori di riflettanza superiori a quelli del pigmento puro di maggiore riflettanza tra quelli presenti nella miscela. Questa osservazione apre un dubbio riguardo la precisione delle misure sperimentali di riflettanza. Questo apparato, come già discusso risente notevolmente delle condizioni di superficie dei campioni (lucidità ecc., ed evidentemente la presenza nella miscela di un pigmento blu ad esempio porti ad avere una superficie dalle caratteristiche diverse e quindi ad uno spettro di riflettanza che risente della diversa componente di radiazione riflessa specularmente. Quindi l'errore sulle misure quantitative potrebbe essere attribuito più che ad una insufficienza del modello, ad errori sperimentali che non sono stati calcolati a priori. [72] [73]

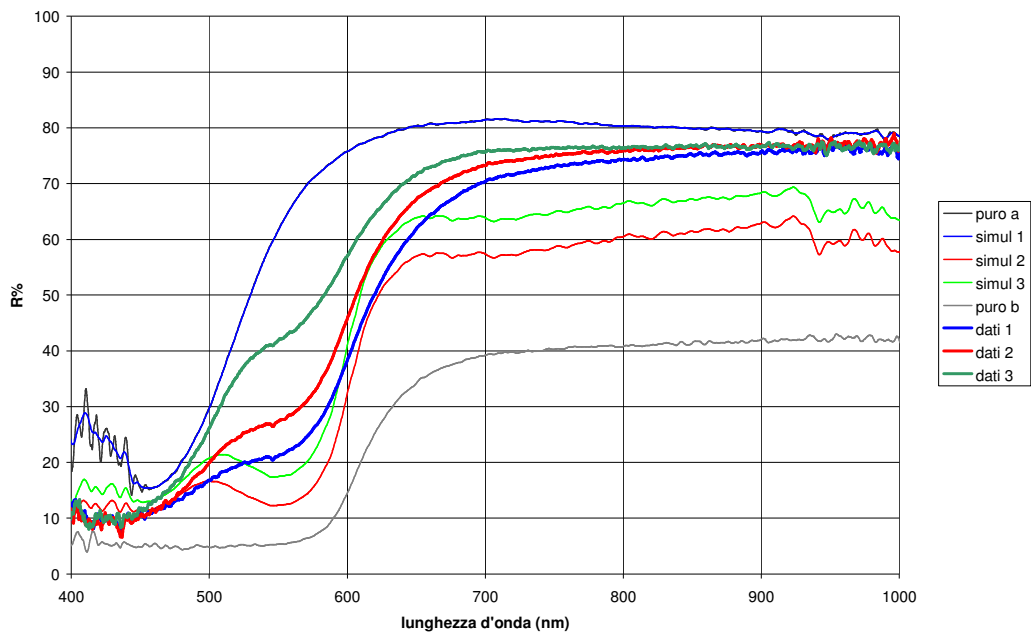


Fig. 11.21 – Spettri misurati (linee spesse) e relative simulazioni (linee sottili) per mescolanze giallo Napoli + cinabro secondo le tre proporzioni di fig. 11.20 (è esclusa la 10:1). Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

### 11.5 Simulazione di miscele binarie di tinta arancione

Il caso dei pigmenti arancioni è stato studiato secondo lo stesso schema usato per i pigmenti verdi. Sono stati scelti come pigmenti di partenza il giallo di Napoli, il giallo di Zinco, il cinabro e la lacca rossa, secondo le concentrazioni in massa indicate nella fig. 11.29. valgono osservazioni analoghe riguardo l'analisi quantitativa. La correttezza del modello per la ricostruzione della forma dello spettro è ben mostrata nella fig. 11.23, dove sono state usate concentrazioni diverse da quelle usate nella fabbricazione dei campioni, ma avendo come risultato uno spettro ben corrispondente.

In questo caso è interessante notare che gli spettri di riflettanza delle miscele presentano un doppio picco corrispondente alla presenza del giallo (picco più basso a circa 500 nm nelle fig. 11.22, 11.23, 11.24, 11.25 e 11.26) ed alla presenza del rosso (salita a spalla dopo 600 nm negli stessi grafici).

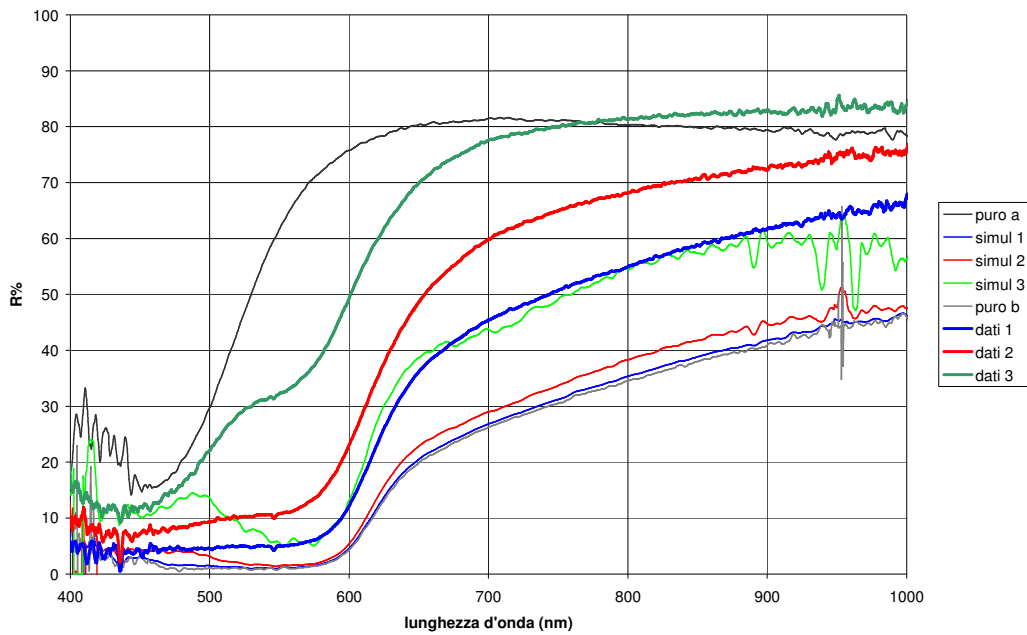


Fig. 11.22 – Spettri misurati (linee spesse) e relative simulazioni (linee sottili) per miscele giallo Napoli + lacca secondo le tre proporzioni di fig. 11.20. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

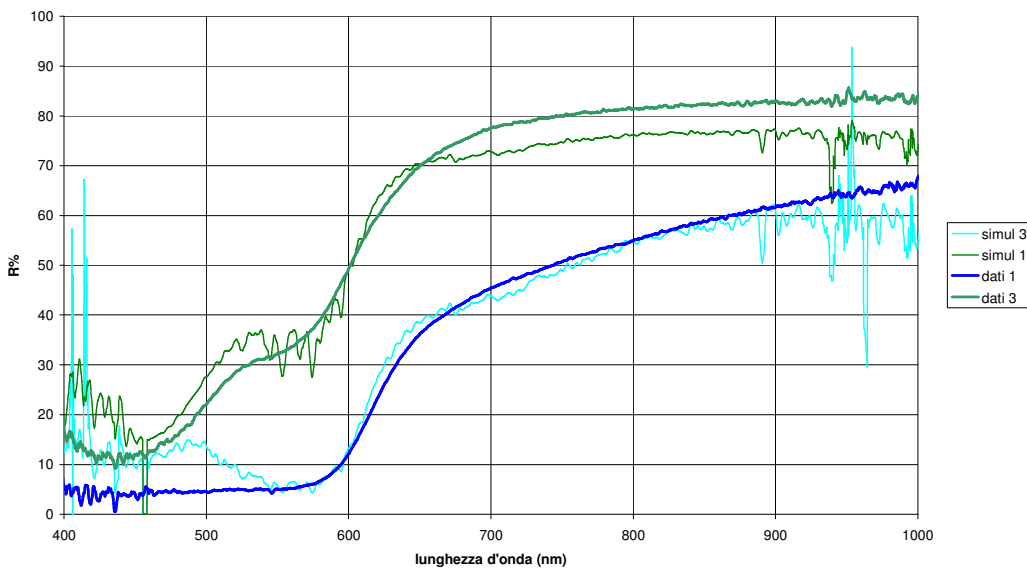


Fig. 11.23 – Simulazione degli spettri di fig. 11.22 con la migliore simulazione. La migliore corrispondenza si ha per concentrazioni simulate diverse (quantità di giallo maggiore) di quelle reali.



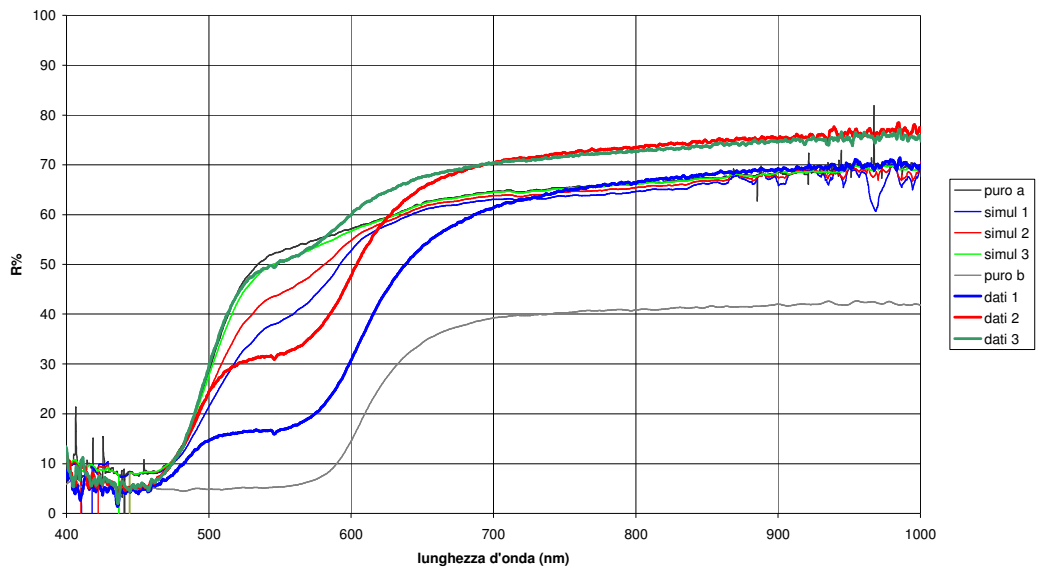


Fig. 11.24 – Spettri misurati (linee superiori) e relative simulazioni (linee inferiori) per mescolanze giallo di Zinco + cinabro secondo le tre proporzioni di fig. 11.20 (è esclusa la 10:1). Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

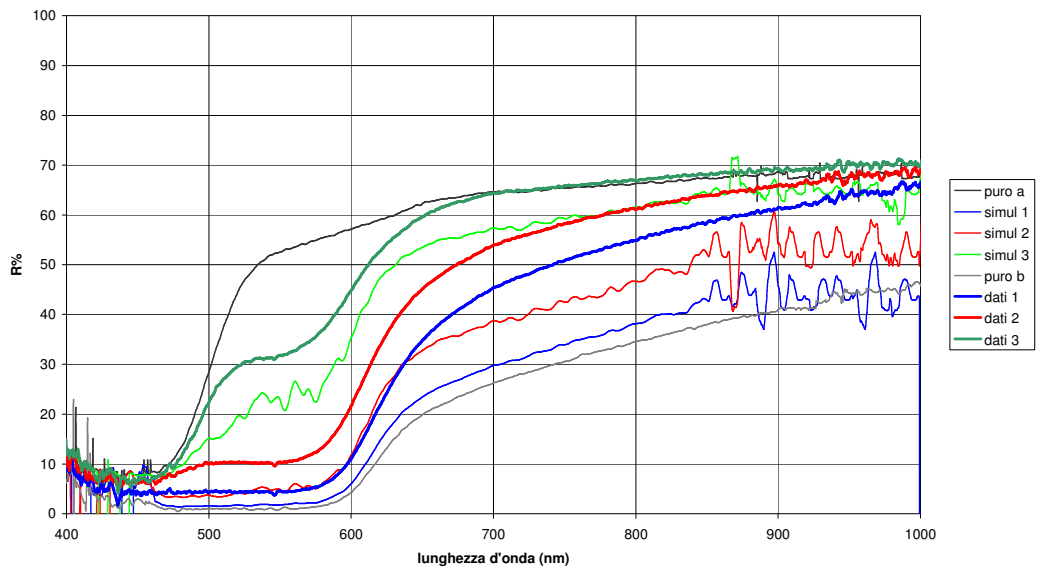


Fig. 11.25 – Spettri misurati (linee superiori) e relative simulazioni (linee inferiori) per mescolanze giallo Napoli + lacca secondo le tre proporzioni di fig. 11.20. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.



Fig. 11.26 – Campioni di mescolanze di pigmenti gialli con rossi. Incolonnati, da sinistra a destra: lacca rossa + azzurrite (5:1, 2:1, 10:1), cinabro + azzurrite (5:1, 2:1, 1:2), lacca rossa + blu di cobalto (5:1, 10:1, 20:1) e cinabro + blu di cobalto (10:1, 20:1, 5:1).

### 11.6 Simulazione di miscele binarie di tinta porpora

Le tinte porpora sono in realtà piuttosto complicate in quanto composte da due pigmenti molto assorbenti e in bande spettrali differenti, per cui il risultato della miscela è un rilevante assorbimento di radiazione nel visibile. In questo caso infatti si nota già dai campioni realizzati (fig. 11.26) che in realtà la tinta ottenuta non è né brillante né dalle caratteristiche cromatiche particolarmente originali, tanto che colori simili possono essere ottenuti a partire da terre e bruni, pigmenti ben diffusi in pittura e di costo certamente inferiore ai rossi ed ai blu con i quali sono state realizzate queste miscele. La presenza del rosso nella miscela di fatto assorbe tutta la radiazione di lunghezze d'onda del blu che non viene assorbita dal pigmento blu. Invece la radiazione rossa ed IR non assorbita dal pigmento rosso (in questo caso cinabro oppure lacca) viene solo in parte assorbita dal pigmento blu (azzurrite o blu di Cobalto), e quindi rimane una piccola spalla residua che quantitativamente non è distinguibile con le diverse concentrazioni di pigmento e qualitativamente riesce semplicemente a segnare la presenza del pigmento rosso nella miscela. Se è evidente la spalla del rosso nelle miscele, la bassissima riflettanza nel range 400-600 è indice della presenza di un pigmento non molto riflettente in quella banda, ma un poco nella banda del rosso, quindi per esclusione un blu. In questo senso lo spettro di riflettanza della miscela può essere distinto da quello di un pigmento bruno o una terra bruciata o rossa, che invece sono caratterizzati da spettri molto vari e con bassi picchi di riflettanza sia nel visibile che nell'IR senza spalle sigmoidali ben definiti (come avviene anche per il violetto di Cobalto).

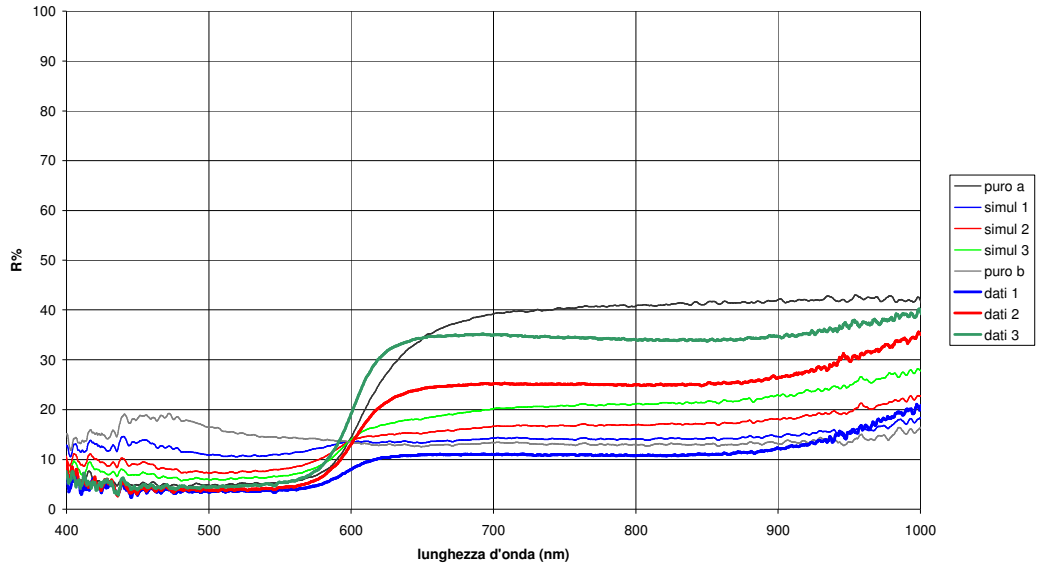


Fig. 11.27– Spettri misurati (linee inferiori) e relative simulazioni (linee superiori) per mescolanze cinabro + azzurrite secondo le tre proporzioni di fig. 11.26. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

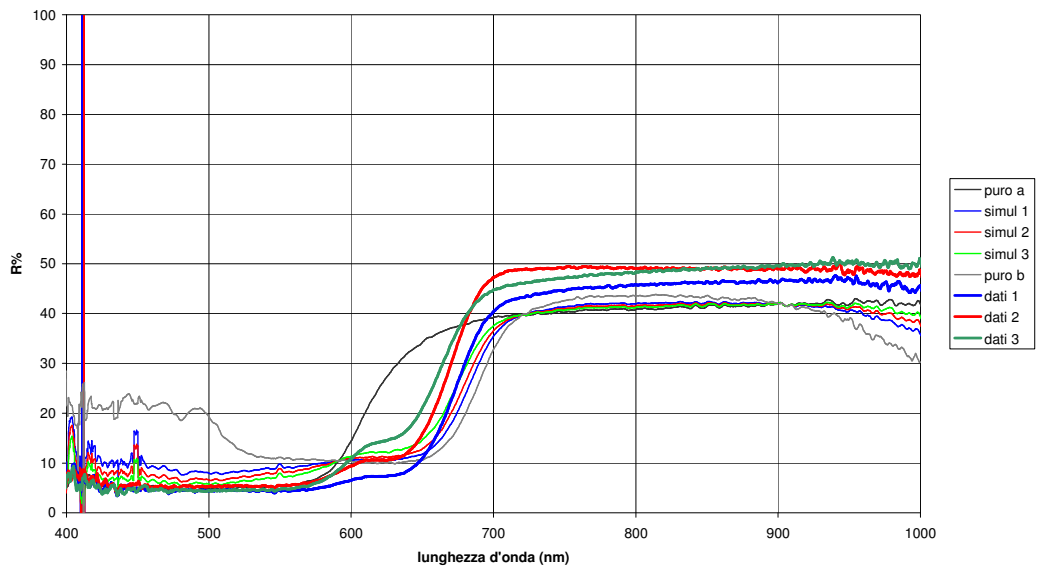


Fig. 11.28 – Spettri misurati (linee inferiori) e relative simulazioni (linee superiori) per mescolanze cinabro + blu di Cobalto secondo le tre proporzioni di fig. 11.26. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

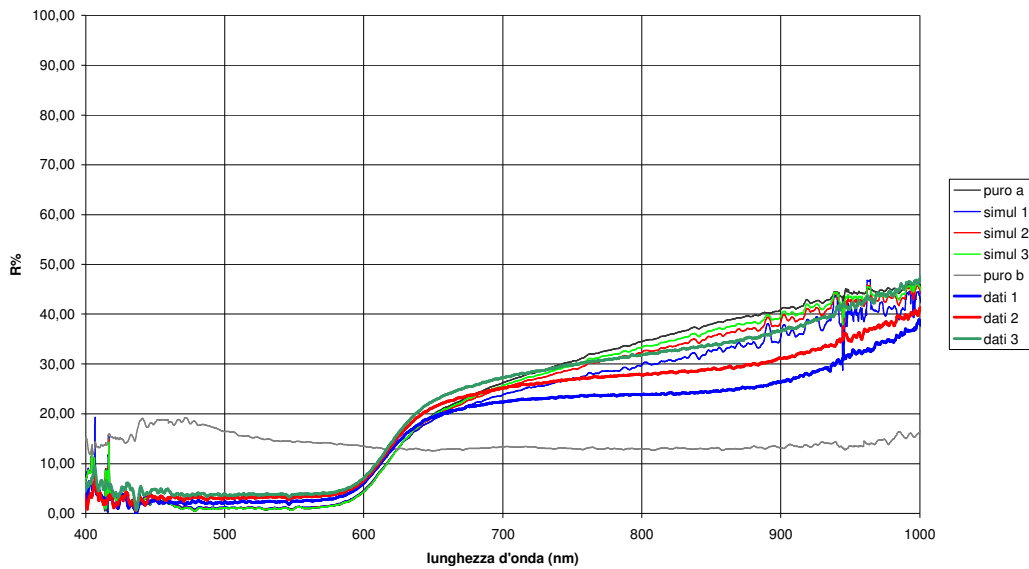


Fig. 11.29 – Spettri misurati e relative simulazioni per mescolanze lacca rossa + azzurrite secondo le tre proporzioni di fig. 11.26. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

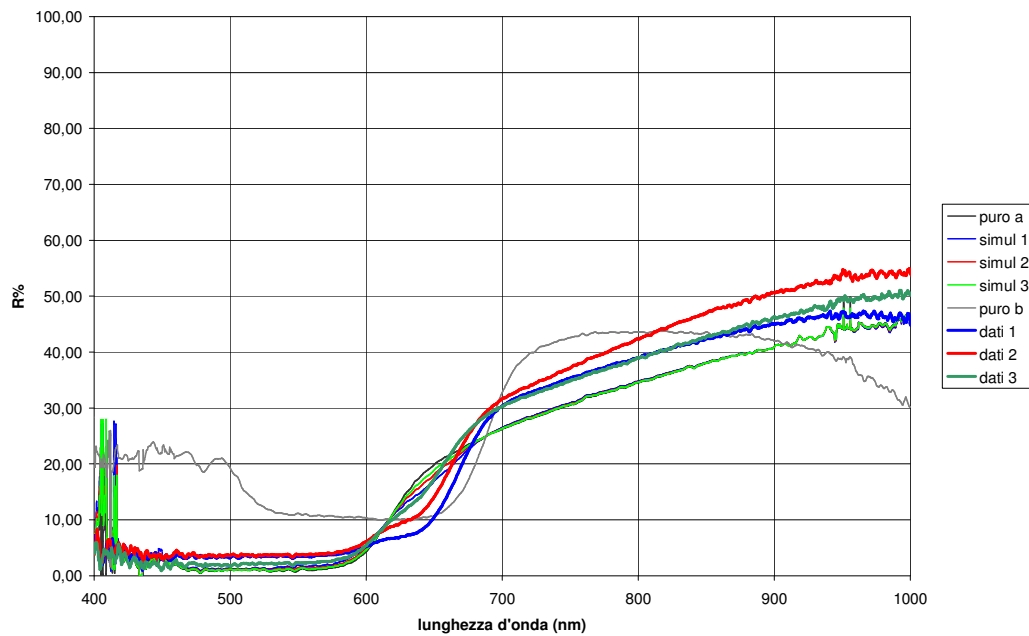


Fig. 11.30 – Spettri misurati (linee spesse) e relative simulazioni (linee sottili) per mescolanze lacca + blu di Cobalto secondo le tre proporzioni di fig. 11.26. Puro a e Puro b indicano gli spettri delle due polveri stese da sole.

## CAPITOLO 12

# EFFETTI DI VELATURA E PREPARAZIONE CON IL BLU DI PRUSSIA

Come ultima analisi di questo lavoro propongo una applicazione delle considerazioni fatte sinora allo studio della tecnica di un artista del Settecento, il Canaletto. La scelta di questo pittore è stata fatta su considerazioni storico-artistiche e dalla semplice osservazione dei suoi dipinti. Poiché per gran parte di questo lavoro ci siamo concentrati a studiare gli effetti di destaruaazione dovuti alle mescolanze dei pigmenti colorati con il bianco, sono state scelte in pittura comuni mescolanze di un pigmento con la biacca (o bianco più diffuso al tempo, ora vietato perché tossico). Tra tutte le composizioni paesaggistiche quelle di Canaletto si distinguono per ampie sfumature nella rappresentazioni del cielo e basate sull'uso del pigmento blu di Prussia, recente invenzione dei suoi tempi (vedi cap.2), ma dalla tinta scurissima e che necessariamente andava usato in mescolanza con un bianco per poter ottenere effetti azzurri: appunto, la biacca. La sicurezza riguardo l'uso del blu di Prussia derivata sia da analisi scientifiche (in un Technical Bulletin, pubblicato dalla National Gallery di Londra, gli esami colorimetrici avanzati sulle svariate vedute dell'artista possedute dalla galleria, hanno rilevato il blu di Prussia in tutti i cieli), considerazioni storiche ed economiche, e confronti visivi tra campioni costruiti in laboratorio e i suoi quadri. Lasciano da parte il pretesto storico-artistico, in questo ultimo capitolo approfondiamo il metodo di ottenere diverse sfumature non solo con mescolanze del pigmento blu con il bianco, ma anche sfruttando l'effetto di velatura con una preparazione colorata (generalmente, riportano fonti storiche, ottenute con gesso mescolato ad una terra). [73] [74]

## 12.1 Preparazioni

Gli studi eseguiti hanno tenuto conto anche delle preparazioni pittoriche usate da Canaletto; grazie alla letteratura artistica relativa al pittore si è venuti a conoscenza delle preparazioni colorate e spesso differenti anche all'interno di un'unica veduta. Come già enunciato nel paragrafo dedicato alla tecnica artistica di Canaletto, le preparazioni erano svariatamente colorate. La scelta fatta durante le prove di desaturazione è ricaduta su alcune colorazioni ben precise. Nel presente lavoro le preparazioni sono state realizzate seguendo una ricetta classica, che prevede l'uso di gesso, colla animale, quest'ultima diluita con acqua in una proporzione 1 a 7, ovvero una parte di colla e sette di acqua. Alla miscela di gesso e colla sono state aggiunte poche gocce di olio di lino decolorato e il pigmento colorante.

Le preparazioni sono in totale sei, a ognuna delle quali è stato aggiunto un pigmento diverso, rendendo la preparazione colorata simile a quelle usate dall'artista veneziano nelle sue vedute. I pigmenti usati per le preparazioni sono (fig.12.1):

- A- terra di Siena bruciata.
- B- nero di vite;
- C- terra di Siena chiara;
- D- gesso;
- E- ocre rossa di Provenza con Cinabro;
- F- ocre rossa di Provenza.

## 12.2 I Campioni di blu di Prussia

Sulle suddette preparazioni sono stati stesi dei campioni di colore. I pigmenti sono stati preparati e misurati nel seguente modo: il Blu di Prussia è stato mischiato con Bianco di piombo (biacca) in diverse quantità. Le proporzioni di entrambi i colori sono le seguenti: blu di Prussia e Biacca 1: 10; 1:20; 1:50; 1:100; 1:500.

La pesatura dei due pigmenti è stata effettuata utilizzando una bilancia molto sensibile. Per la proporzione 1:10 le quantità erano: 0,2 gr di blu di Prussia per 2 gr di Biacca; proporzione 1:20 misurano: 0,25 gr per 2,5 gr; proporzione 1:50 misurano: 0,06 gr per 3 gr; proporzione 1:100 misurano: 0,05 gr per 5 gr; infine la proporzione 1:500 misurano: 0,01 gr per 5 gr.

I risultati mostrano sensibili cambiamenti, per quanto riguarda le prime due percentuali, 1:10 e 1:20 le tonalità, non ancora amalgamate con l'ausilio dell'olio di lino, sono caratterizzate visivamente dal blu di Prussia dominante sul bianco di Piombo; al contrario i restanti rapporti di proporzione sono molto chiari. [75]



*Fig. 12.1 – Preparazioni colorate usate per le simulazioni di laboratorio: da sinistra a destra cora rossa di provenza (F), ocra rossa con cinabro (E), bianco di piombo (D), terra di Siena chiara (C), nero di vite (B), terra di Siena bruciata (A).*



*Fig.12.2 – Prove di colore di blu di Prussia sulle preparazioni colorate. Dall'alto al bianco i campioni contengono nella mescolanza sempre più pigmento bianco (biacca). La prima riga è realizzata con blu di Prussia puro, mentre la settima con sola biacca. L'ultima riga è una mescolanza 1: 550 di blu di Prussia e gesso. Per ciascuna preparazione la colonna di sinistra è realizzata in velature sottili, mentre quella di destra in stesura spessa coprente.*

Dopo aver mischiato accuratamente i due pigmenti ancora privi di legante, sono stati amalgamati e resi fluidi grazie all'olio di lino decolorato. Canaletto era solito utilizzare per le sue opere olio di lino o olio di noce, quest'ultimo dal colore meno compromettente, anche se non si esclude che l'olio di lino utilizzato dall'artista potesse anche essere decolorato attraverso metodi di cottura tradizionali.

Successivamente i pigmenti sono stati stesi su una tela di lino grezza precedentemente ricoperta dalle sei diverse preparazioni; su ogni preparazione si è steso il colore in due differenti modi, il primo sotto forma di velatura, strato di colore leggero applicato in modo da lasciar trasparire il colore della preparazione, il secondo modo, invece, è stato steso in modo più coprente e compatto. Allo stesso modo oltre alla stesura dei due colori uniti insieme nelle differenti proporzioni, sono stati stesi anche il blu di Prussia e il bianco di piombo nella loro purezza. Le stesure misurano mediamente un centimetro per lato. Le velature sono state applicate con qualche riserva, il grado di trasparenza di ogni colore non potrà essere uguale per tutti, questo è un limite plausibile poiché sono state eseguite manualmente, il tratto di colore steso non può essere regolato perfettamente in uguale misura.

Durante l'applicazione delle miscele dei pigmenti si è notato un differente comportamento dei pigmenti a contatto con le preparazioni, ad esempio i pigmenti posti sulla preparazione costituita da terra di Siena assumevano un comportamento differente e immediato rispetto alle stesure fatte su altre preparazioni, si è dunque potuto notare un'alterazione del blu di Prussia a contatto con la terra di Siena. Questa condotta insolita e poco estetica fa presumere che Canaletto nelle sue preparazioni non abbia usato la terra di Siena, se ha adoperato tale soluzione è forse circoscrivibile alle opere degli inizi della sua carriera, quando ancora non era a conoscenza delle alterazioni del pigmento azzurro con la terra di Siena. I tempi di asciugatura dei pigmenti non sono stati particolarmente lunghi anche se si è potuto notare un leggero assorbimento dell'olio dei pigmenti dalla preparazione. [76]

### **12.3 Spettri di riflettanza delle stesure di colore coprente**

Negli spettri relativi ai campioni coprenti di colore si è potuto constatare che il fondo non influenza l'assorbimento delle lunghezze d'onda incidenti e dunque la relativa riflettanza. L'andamento della curva dipende esclusivamente dalle caratteristiche dello strato di pigmento sovrastante, ossia dalla quantità di biacca unita al blu di Prussia. Il campione di blu puro steso in maniera coprente presenta un andamento della curva attorno al 10 %, mentre il caso opposto rappresentato dallo strato di sola biacca ha uno spettro prossimo al 100%. [77]



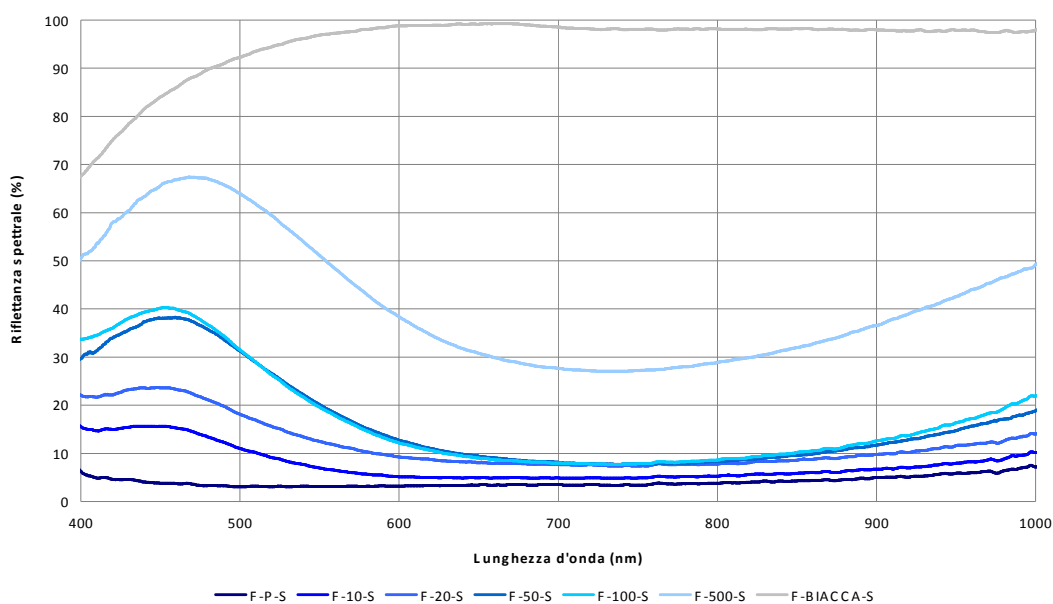


Fig. 12.3 - Spettro di riflettanza delle stesure coprenti delle miscele di blu di Prussia e biacca nelle diverse percentuali, stese su una preparazione di ocre rossa di Provenza e cinabro originale. Il picco nel range del blu, tra 420 e 490 nm circa è sempre meno evidente con l'aumentare del pigmento bianco.

La radiazione luminosa, incontrando lo strato spesso di pigmento non riesce a penetrare il fondo poiché le radiazioni vengono completamente assorbite o riflesse dal pigmento, che presente in spessore sufficientemente elevato non permette il passaggio della luce fino al fondo. Nel caso del pigmento blu gran parte della radiazione verrà assorbita, ma alcune lunghezze d'onda, in particolare quelle vicino all'azzurro, tra 450 e 490 nanometri circa, verranno riflesse più delle altre. Per quanto riguarda gli spettri delle stesure di colore spesso, con una percentuale di bianco di piombo, l'andamento della curva differisce.

La desaturazione del blu di Prussia aumenta con l'aumentare della quantità di biacca presente nella miscela. La parte di pigmento bianco presente nella miscela non assorbe nessuna lunghezza d'onda, in quanto per definizione le riflette tutte indipendentemente dalla lunghezza d'onda.

Solamente una parte della luce incidente sul campione incontra il pigmento blu e quindi ne è alterata, mentre più bianco è presente nella miscela maggiore è la quantità di radiazione che viene riflessa inalterata. Risultato in questi casi è una maggior riflettanza del campione, ed è tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di bianco presente. In termini di saturazione questo comportamento si traduce in una maggior evidenza della presenza del colore azzurro intenso del pigmento blu di Prussia, ed infatti il picco caratteristico è nelle miscele tanto

meno evidente quanto maggiore è la quantità di bianco in esse contenuta. Quindi la desaturazione del colore aumenta con la quantità di bianco presente nella miscela. Gli artisti avevano l'abitudine di cospargere la tavola o la tela con una preparazione di gesso e colla il cui colore, il più delle volte, era bianco, lo scopo era di occultare colori e forme appartenenti al supporto e di livellare la tavola. Il potere coprente del bianco e la capacità che esso ha di riflettere la luce incidente maschera il fondo sottostante.

Nella fig. 12.4 sono rappresentati i tre comportamenti delle stesure della miscela. Il primo caso vede come protagonista una stesura di pigmento spessa, come spiegato prima, la radiazione che incontra il campione di colore assorbe gran parte delle lunghezze d'onda riflettendo solo le lunghezze d'onda specifiche del colore, in questo caso quelle del blu di Prussia, questo sottolinea la mancata influenza che il fondo ha nella riflessione.

Nel secondo caso invece è stato preso in esame una stesura sottile di colore di blu di Prussia puro, qui la radiazione in parte viene riflessa dal pigmento sullo strato superficiale, in parte invece riesce a oltrepassare la velatura scontrandosi col fondo, che di conseguenza ne assorbirà le lunghezze d'onda a esso collegate. Ciò che si dimostra è l'influenza del colore della preparazione. Nel terzo ed ultimo caso viene proposto una velatura di blu mischiata con un'alta percentuale di bianco. Le lunghezze d'onda, visibile nell'immagine, vengono in parte riflesse perché respinte dalla presenza del pigmento bianco e in parte penetrano nel fondo, il comportamento di quest'ultima viene riflessa dal fondo, soprattutto se scuro, ma a contatto con la parte bianca del campione viene rifratta verso il fondo, non rilevato dallo spettro di riflettanza.

## 12.4 Spettri di riflettanza delle velature di colore

Oltre allo studio del comportamento dei campioni di pigmenti applicati in strati spessi, sono stati esaminati gli spettri risultanti dalle stesure sottili dei colori. A differenza delle stesure spesse, gli spettri delle velature risentono molto della quantità di bianco associata al blu e sono inoltre influenzati dal colore della preparazione. Nelle velature di blu di Prussia puro, una parte della radiazione incidente viene assorbita escludendo la zona del blu, un'altra parte invece, oltrepassa il colore in superficie raggiungendo il fondo, che a sua volta, a seconda del suo colore, assorbe una parte di onde elettromagnetiche, respingendone delle altre caratteristiche. Nello spettro realizzato su un fondo di ocre rossa di Provenza e una piccola quantità di cinabro originale, la radiazione luminosa subisce tre diversi processi: una parte della radiazione caratteristica blu viene assorbita dalla percentuale di biacca presente sul campione, una parte viene riflessa dal pigmento blu e una parte riesce a trapelare e a raggiungere il fondo di colore rossastro.

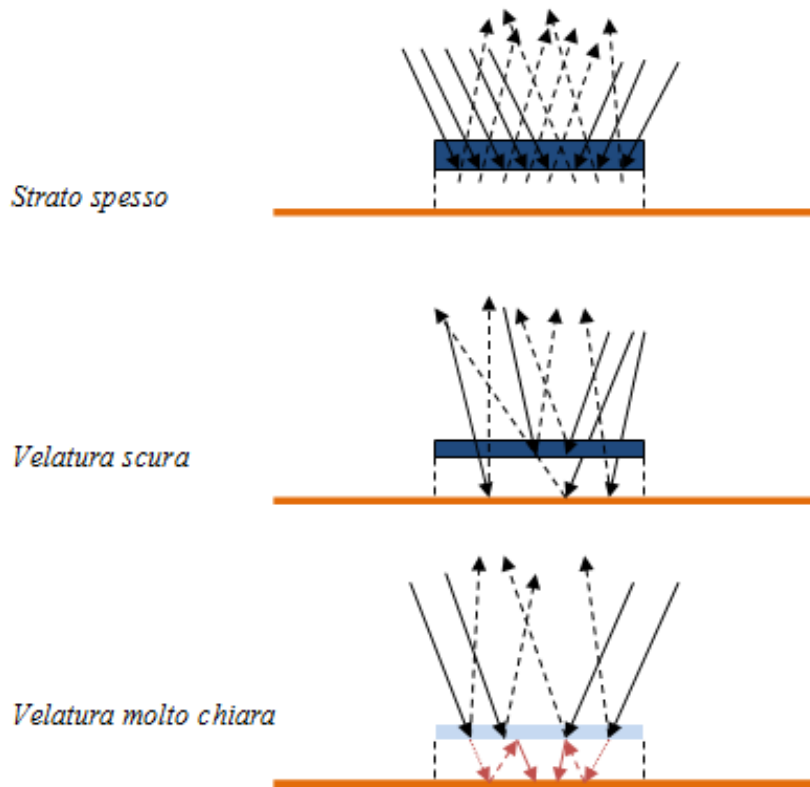


Fig. 12.4 – Modelli di propagazione della luce in caso di strato pittorico spesso e di velature sottili su fondo colorato.

Il colore rosso per sua natura tende ad assorbire la radiazione blu, dunque la curva del blu di Prussia subisce un appiattimento causato dall'assorbimento del fondo rossastro. Per prima cosa si nota che l'altezza dei picchi e il loro dislivello, come riportato in Tab.1, aumenta con l'aumentare della percentuale di biacca; questo andamento tendenzialmente crescente è il medesimo anche per le stesure di colore sottili, sotto forma di velature.

Per dislivello s'intende la differenza tra il punto di massimo e il punto di minimo della curva di riflettanza nella zona del picco del blu. Nella Tab. 12.1 è evidente come le preparazioni, a seconda dei dislivelli dei picchi che si osservano, possano essere catalogate in due gruppi: le preparazioni dal fondo rossastro, come quelle a base di ocre rossa (sia da sola che con cinabro originale) e la terra di Siena bruciata, sono caratterizzate da dislivello di picco minore di quello che si osserva per le preparazioni con colorazione biancastra-grigia. [78]

velature	dislivello (%)					
	puro	1:10	1:20	1:50	1:100	1:500
media dislivelli degli strati spessi	2,9	12,0	13,3	32,4	35,9	42,3
Terra di Siena bruciata	7,6	10,2	15,5	20,4	23,0	25,0
Ocra rossa di Provenza e cinabro originale	4,6	10,1	12,8	14,3	14,9	18,7
Ocra rossa di Provenza	9,7	10,7	11,5	15,2	15,1	25,4
Nero di vite	21,7	24,8	23,2	28,6	28,6	28,5
Terra di Siena chiara	25,2	16,8	24,7	31,3	38,9	31,3

Tab. 12.1 – Dislivelli di picco degli spettri di riflettanza dei campioni in velatura per le diverse concentrazioni di bianco e diverse preparazioni.

Questo fenomeno è spiegabile come segue: la sottile velatura di mescolanza con blu di Prussia assorbe principalmente le lunghezze d'onda diverse da quelle del range azzurro, queste in particolare sono in grado di attraversare lo strato potendo così interagire con il fondo, come mostrato nella fig.12.4. Incontrando il fondo una parte di queste viene ulteriormente assorbita, a seconda del colore del fondo. I fondi di colore rossastro assorbono maggiormente le lunghezze d'onda della zona blu dello spettro e per questa ragione riducono la dimensione del picco di radiazione blu che il pigmento blu di Prussia non aveva assorbito. Invece le preparazioni acrome non differenziano l'assorbimento delle lunghezze d'onda del blu da quelle degli altri colori in quanto non sono esse stesse colorate. Risultato in questi casi è che il picco nelle lunghezze d'onda blu non varia in modo rilevante in confronto alle altre parti dello spettro.

### 12.5 Studio di velature di ugual colore su preparazioni diverse

È stato inoltre interessante osservare il comportamento assunto dalle stesure di colore, come velature, con la medesima concentrazione di bianco su preparazioni diverse. In fig. 12.5 sono riportate gli spettri di riflettanza dei fondi. Come accennato nei paragrafi precedenti, si possono distinguere due gruppi formato da tre preparazioni ciascuno. Il gruppo delle preparazioni tendenzialmente rossastre è stato evidenziato con colori e sfumature di rosso, il secondo gruppo delle preparazioni biancastre-acrome presenta delle sfumature di colore grigio e giallo.

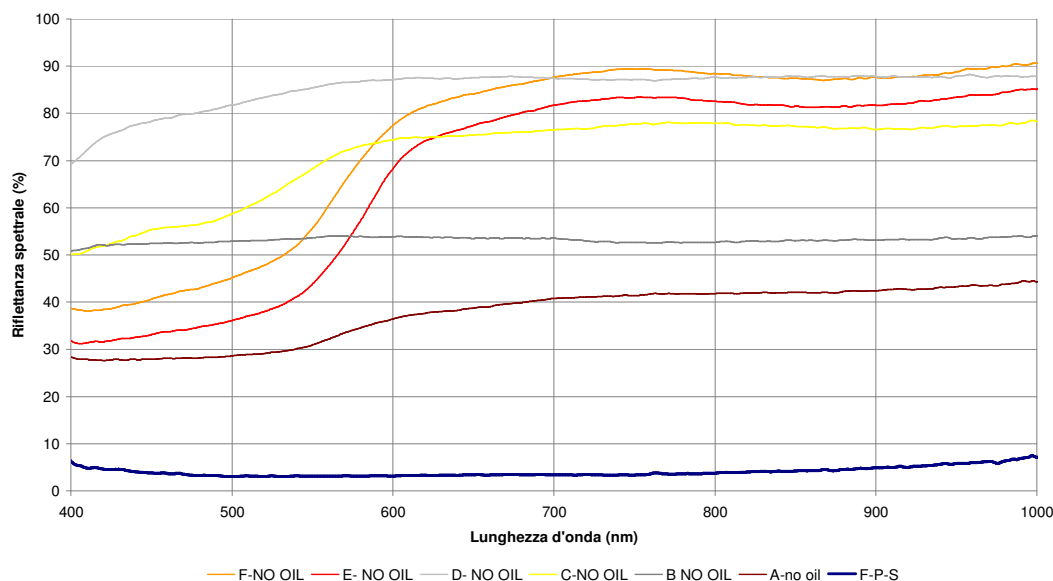


Fig. 12.5 - Spettro di riflettanza delle sei preparazioni pittoriche, ad esse è aggiunto anche il campione di blu di Prussia saturo. I colori dello spettro simulano il colore reale delle preparazioni. Sono visibili due gruppi di fondi che assumono un comportamento differente. Le preparazioni rossastre assorbono le lunghezze d'onda del blu riflettendo il resto delle radiazioni, mentre le preparazioni acrome sono visibilmente vicine alla percentuale di riflettanza più alta, questo dipende dalla mancanza significativa di tinta.

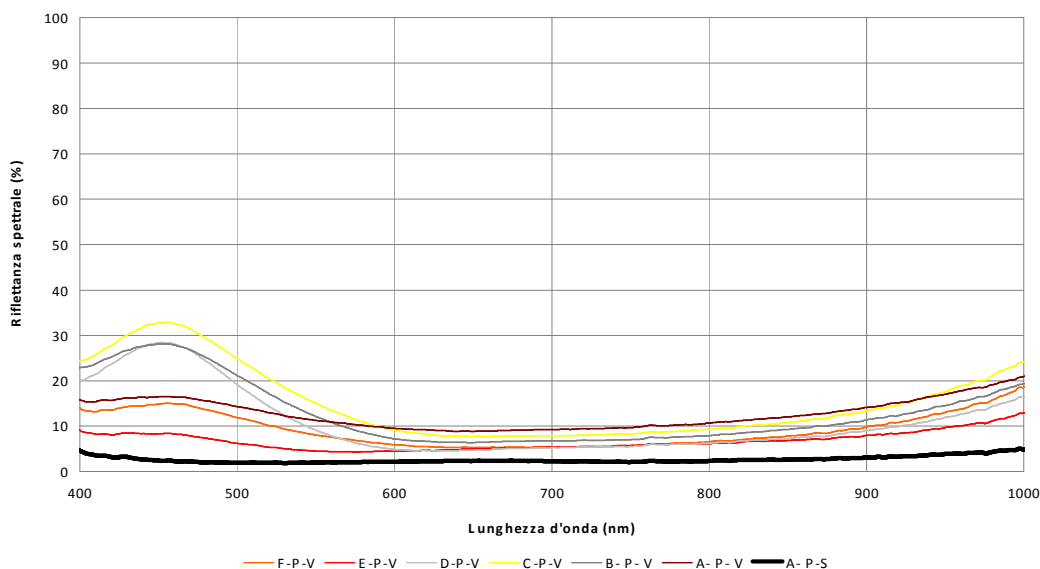


Fig. 12.6 - Spettro di riflettanza delle stesure di blu di Prussia puro su tutte le preparazioni pittoriche. Il picco compreso tra 420 e 490 nm, tipico del blu, s'innalza per le tre preparazioni acrome, contenenti maggiore quantità di bianco, mentre per le restanti preparazioni rossastre il picco diminuisce a causa dell'assorbimento del blu da parte del pigmento rosso.

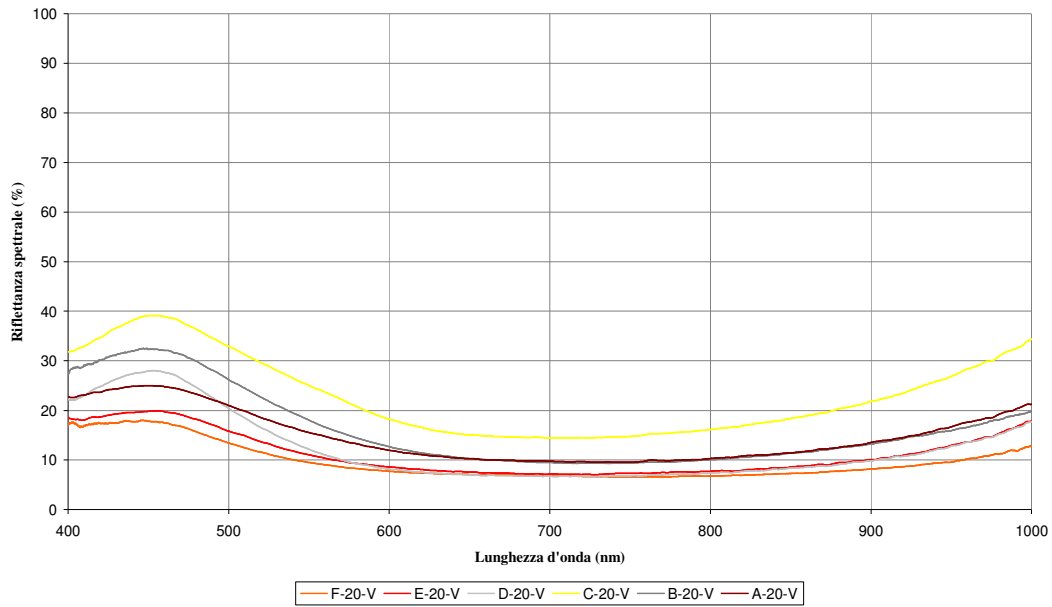


Fig. 12.7 - Spettro di riflettanza delle stesure di blu di Prussia con una concentrazione di bianco pari a 1: 20 steso sulle sei diverse preparazioni pittoriche.

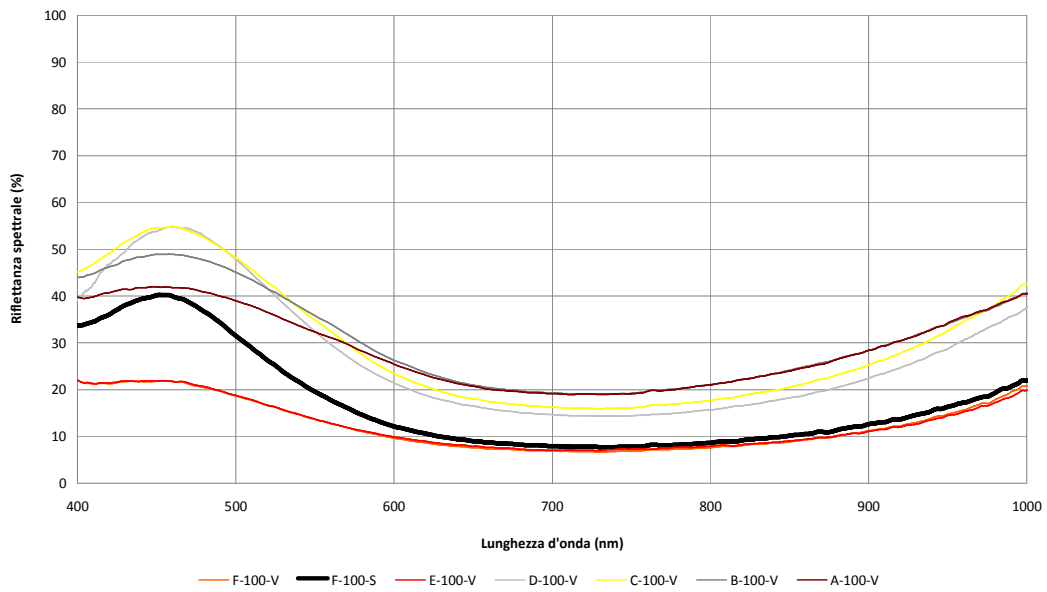


Fig.12.8 - Spettro di riflettanza di velature di colore, con una concentrazione di bianco pari a 1:100, steso sulle sei diverse preparazioni pittoriche.

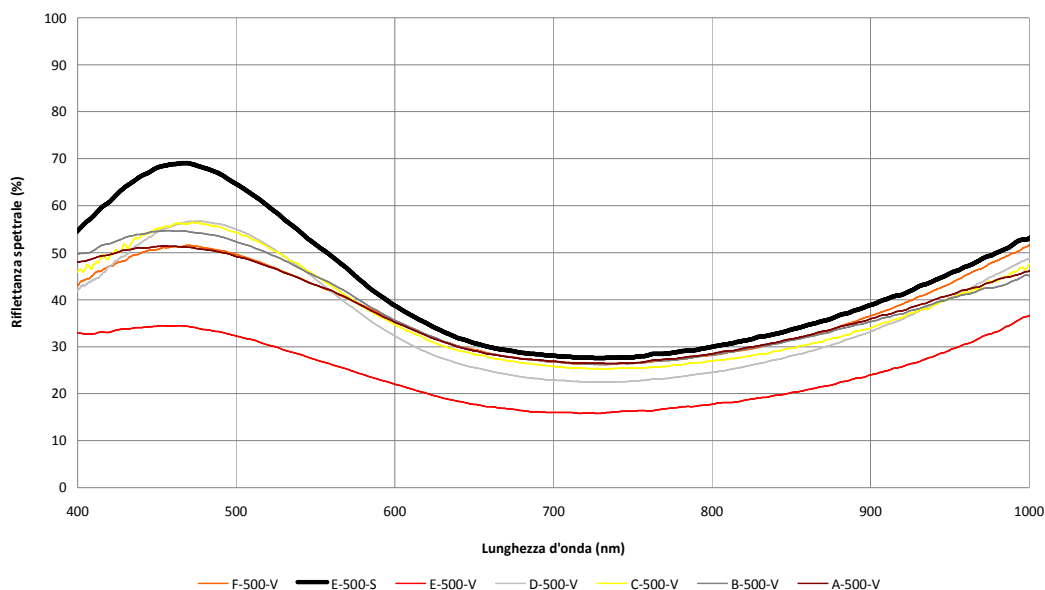


Fig. 12.8 - Spettro di riflettanza delle velature di colore, con una concentrazione di bianco pari a 1:500, stese sulle sei diverse preparazioni pittoriche.

È evidente come il gruppo dei fondi rossastri rifletta le lunghezze d'onda del range rosso tradotte nel grafico con una spalla visibile da 600 nm circa e quanto assorba gran parte delle lunghezze d'onda caratteristiche del blu, per cui non è visibile il picco del blu; per contro le preparazioni acrome mantengono un'altezza e un dislivello elevato poiché più chiare.

Questo fenomeno è ravvisabile nel grafico 3 in cui sono l'influenza del fondo è ben visibile. La radiazione viene in parte riflessa dallo strato superficiale del blu, ma una parte riesce a trapelare fino al fondo alterandone lo spettro del visibile.

Le velature con una percentuale di bianco 1:100 dimostrano come le preparazioni rossastre omettano il picco caratteristico del blu a causa dell'assorbimento delle lunghezze d'onda del blu da parte del colore rosso e delle sfumature a lui affini. Il picco del blu invece è visibile negli strati di preparazione chiare. La differenza che intercorre tra i grafici 12.6 -12.9 consiste nell'altezza della riflessione spettrale. Maggiore è la quantità di bianco, maggiore sarà il valore di fondo del relativo spettro di riflettanza.

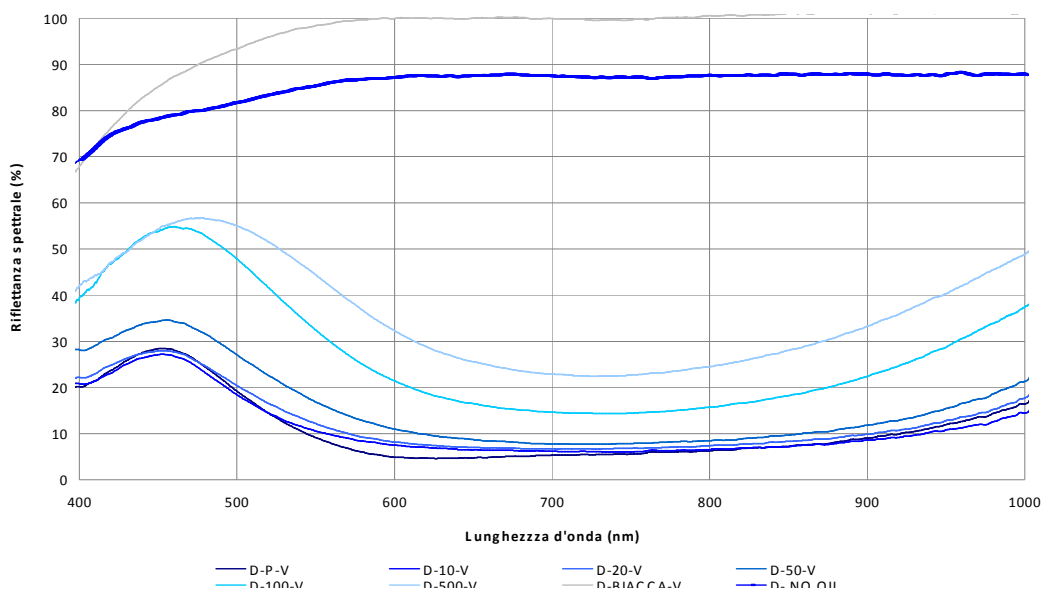


Fig. 12.9 - Spettro di riflettanza velature di blu di Prussia e biacca in diverse percentuali su una preparazione di gesso.

## 12.6 Studio di velature di diversa saturazione su ugual fondo

Come presentato nei paragrafi precedenti la quantità di bianco miscelato al blu di Prussia ha comportato risultati ben definibili. Nei grafici che seguono sono state esaminate le velature con diversa percentuale di bianco stese su tutti i fondi. La fig.12.9 evidenzia come ad esempio il gesso non condizioni la tinta risultante del pigmento steso in velatura, in quanto riflette tutte le lunghezze d'onda senza assorbirne alcune più che altre. La diversa quantità di bianco presente nella miscela va a determinare principalmente la forma dello spettro. Infatti le lunghezze d'onda su un fondo realizzato con gesso, la cui colorazione è palesemente bianca, sono interamente riflesse dal bianco della preparazione. Dei discorsi analoghi valgono anche la fig. 12.10, su sfondo abbastanza acromo anche se più scuro. In questo caso la maggior presenza di bianco nella miscela permette alla luce di essere riflessa prima di essere assorbita dal fondo. In questo caso quindi si può notare un aumento di riflettanza più rapido di quello del caso precedente. [79]



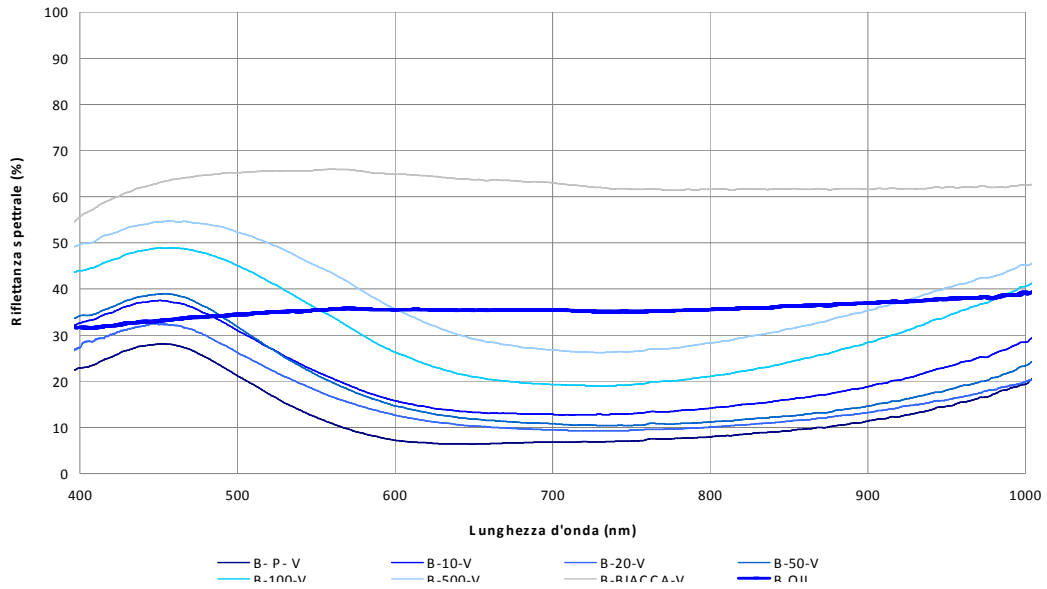


Fig. 12.10 - Spettro di riflettenza delle velature di blu di Prussia e biacca nelle diverse percentuali su una preparazione realizzata con nero di vite.

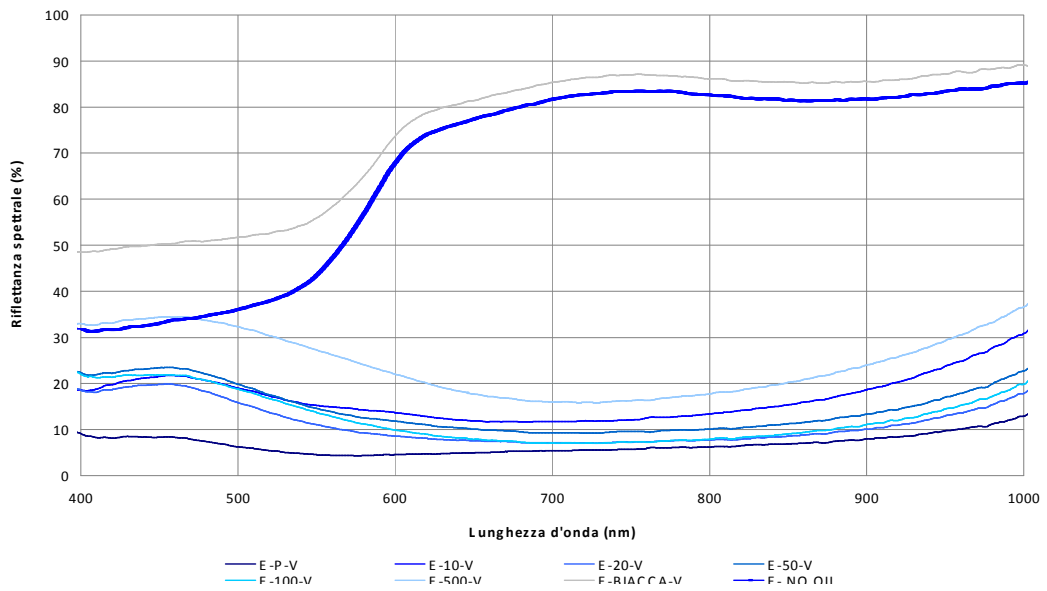


Fig. 12.11 - Spettro di riflettenza delle velature di blu di Prussia e biacca nelle diverse percentuali su una preparazione realizzata con ocre rossa di Provenza e Cinabro originale.

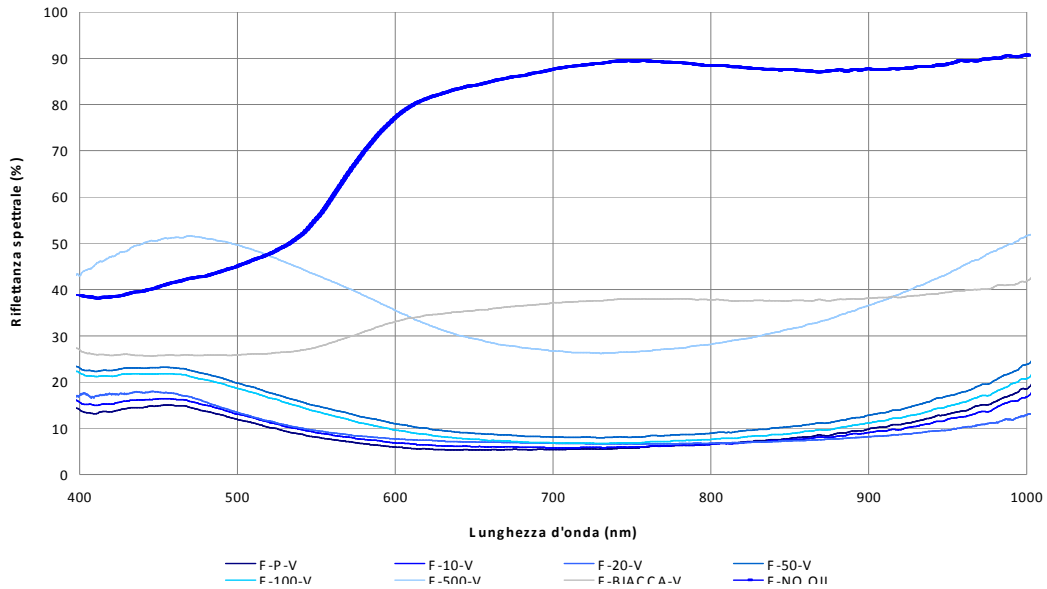


Fig. 12.12 - Spettro di riflettanza delle velature di blu di Prussia e biacca nelle diverse percentuali su una preparazione realizzata con ocre rossa di Provenza.

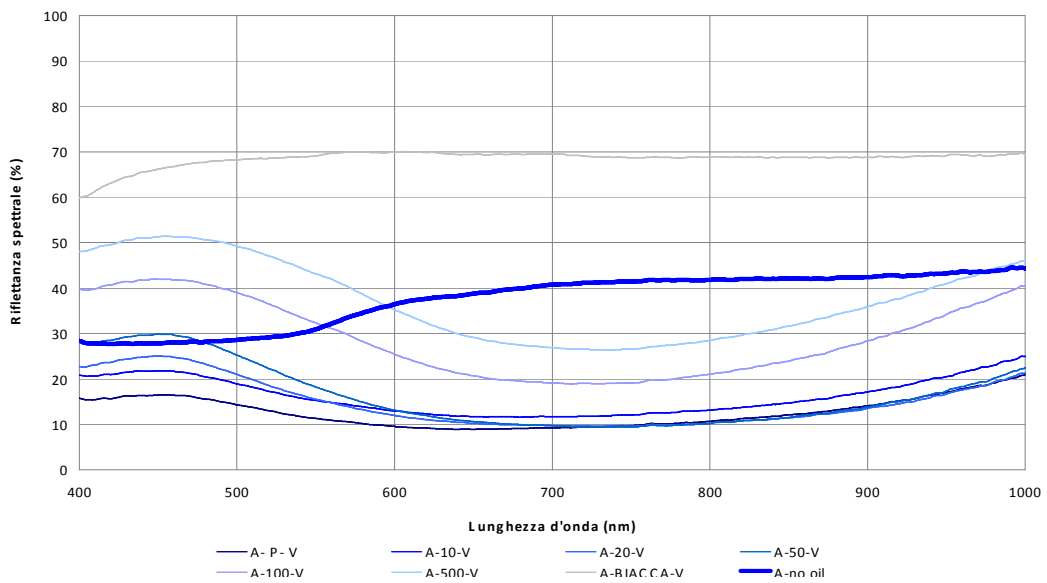


Fig. 12.13 - Spettro di riflettanza delle velature di blu di Prussia e biacca nelle diverse percentuali su una preparazione di terra di Siena bruciata.

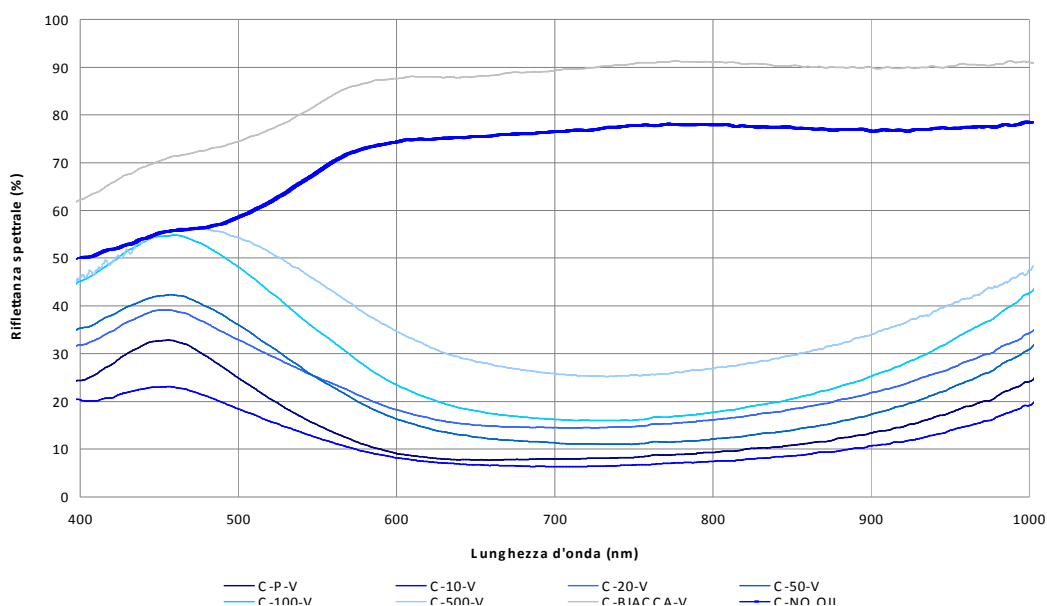


Fig. 12.14 - Spettro di riflettanza delle velature di blu di Prussia e biacca nelle diverse percentuali su una preparazione di terra di Siena chiara.

Nella fig. 12.11 il fondo rossastro assorbe in parte la radiazione che attraversa la velatura sottile, e questo assorbimento è maggiore nel caso di velatura ottenuta col pigmento puro, mentre aumentando il bianco nella miscela la radiazione incidente è riflessa prima di arrivare al fondo e quindi questo effetto di assorbimento delle radiazioni blu dovuta al fondo rossastro è meno evidente. Si può notare così che i picchi aumentano il loro dislivello con l'aumento del contenuto di bianco nella miscela. Questo effetto è particolarmente evidente nella fig.12.12.

Possiamo così concludere che la presenza di bianco nelle velature renda meno evidente l'effetto del fondo soprattutto nel momento in cui il fondo è caratterizzato da una tinta complementare al colore blu presente nella miscela, e in questo particolare quindi se ha colorazione rossastra. [80]



## CONCLUSIONI

In questo lavoro di ricerca è stato approfondito lo studio della tecnica di spettrofotometria applicata agli strati pittorici così come possono essere osservati nei dipinti di interesse storico. Per tale ragione questo lavoro si colloca in un ambito oggi molto fertile e di grande interesse a cavallo tra lo studio in ambito della fisica dell'interazione radiazione-materia e dell'ambito storico artistico di analisi storica e indagine di conservazione dei beni culturali pittorici.

Mentre molte tecniche analitiche sono oggi molto impiegate nelle diagnosi rivolte agli strati pittorici, la tecnica spettrofotometrica, seppure già ben nota e studiata, non è utilizzata frequentemente. Essa infatti necessita dal punto di vista fisico di una modellizzazione dello strato pittorico da caratterizzare che dipende da una grande quantità di parametri, alcuni dei quali difficilmente definibili. È proprio a tal proposito che questo lavoro va a studiare, a partire da modelli teorici ben noti, una evoluzione della tecnica spettrofotometrica che possa fornire maggiori informazioni riguardo gli strati pittorici indagati.

Base di partenza è lo studio dei componenti fondamentali che caratterizzano un dipinto storico: dalla tela alla verniciatura conclusiva passando per la preparazione e soprattutto lo strato di pigmento pittorico amalgamato con un medium oleoso (capitolo 2). Una semplificazione delle condizioni sperimentali permette di trascurare gli strati sottostanti il colore solamente per stesure spesse di colore, così come è ipotizzato da Kubelka-Munk nell'omonimo modello qui ulteriormente sviluppato (capitolo 4). L'elemento fondamentale è dunque lo strato di colore, e quindi il medium oleoso, tradizionalmente olio di lino e soprattutto le particelle di pigmento in esso disperse dalle proprietà ottiche caratterizzanti il particolare colore. Il modello di Kubelka-Munk permette di ottenere lo spettro di riflettanza dei campioni spessi di pigmenti a partire da due coefficienti in esso definiti e dipendenti dal particolare pigmento: il coefficiente di scattering ed il coefficiente di assorbimento.

L'analisi sperimentale però necessita di una strumentazione ed una tecnica di misurazione efficaci ed efficienti: il primo apparato utilizzato si basa su una sorgente di luce alogena e su sonde periferiche (quindi lontano dalla sorgente ma ad essa collegate tramite fibre ottiche). Questo apparato, come mostrato nel capitolo 3, non è libero da errori strumentali che è necessario conoscere e quantificare preliminarmente alle misure sui campioni. Come riferimento è stata seguita la convenzione dell'uso di uno standard di solfato di Bario. Tali errori possono anche condizionare quella che è la reale percezione del colore da parte dell'osservatore: infatti è questa la caratteristica di maggior rilevanza dal punto di vista della caratterizzazione di uno stato di colore: la sensazione di colore che riceve l'osservatore, e che in accordo con le teorie colorimetriche è condizionata non solo dall'illuminazione dello strato pittorico, ma dipende anche dalle caratteristiche di sensibilità dell'occhio umano.

La strumentazione spettrofotometrica viene così impiegata anche per la definizione del colore dello strato pittorico ed è stato necessario quantificare l'errore che le sonde periferiche introducono nella definizione del colore secondo gli spazi colorimetrici CIE. Primo risultato di questa ricerca è stata la determinazione di una relazione tra i risultati colorimetrici ottenuti con le maneggevoli sonde periferiche e quelli ottenuti con l'uso del colorimetro normato, più ingombrante e meno adatto alla misura del colore su piccole superfici pittoriche (capitolo 4). Una volta effettuato questo studio di fattibilità è così possibile applicare anche al delicato caso dei pigmenti la tecnica colorimetrica, che in effetti, è la più prossima alla definizione del colore come impressione suscitata sull'osservatore.

Nonostante diversi pigmenti, anche mescolati tra loro, possano dare risultati tra loro molto simili, in alcune condizioni la tecnica colorimetrica può essere sufficiente per discriminare in modo rapido tinte ottenute con pigmenti differenti. Uno studio metodico su una selezionata gamma di pigmenti è stato condotto nel capitolo 7 (e relativa appendice A) e mostra infatti come negli spazi colorimetrici CIE $x$  $y$  e CIE $L^*a^*b^*$  si possano identificare in condizioni favorevoli i pigmenti a partire dalla semplice impressione cromatica.

Il passo successivo è stato lo studio di mescolanze di pigmenti colorati con diverse quantità ben determinate di pigmento bianco. In questo modo si evidenzia in che modo si modificano gli spettri di riflettanza e le variabili colorimetriche con la restaurazione del colore. Poiché studi precedenti avevano mostrato uno shift dei tratti caratteristici degli spettri di riflettanza, in particolare dei picchi e delle salite a spalla, è stato cercato un metodo alternativo che potesse quantificare con grande precisione eventuali shift degli spettri di riflettanza delle diverse mescolanze con bianco. Come bianco è stato scelto lo stesso pigmento utilizzato per gli standard, quindi il solfato di bario, ed è stato studiato un metodo di fit che potesse caratterizzare i picchi e le spalle caratterizzanti i pigmenti nella banda 400-700 nm. I picchi sono ben rappresentati da gaussiane a 4 parametri, mentre le spalle dalla funzione sigmoidale. È stato elaborato un sistema di fit in grado di restituire i migliori parametri (capitolo 6) e questi sono stati studiati per pigmenti selezionati tra quelli del capitolo 2 in base alle caratteristiche spettrali più

prossime a quelle di gaussiana e sigmoide. I campioni sono stati realizzati sia con mescolanze in polvere (appendice A) che in olio di lino pressato a freddo (appendice B) mostrando in effetti degli shift sistematici in dipendenza della diluizione del pigmento nella polvere di solfato di Bario. Dato il rigore dell'interpolazione e del metodo di misura, che supera i metodi sommari utilizzati in lavori precedenti questo comportamento non è sicuramente un effetto dell'apparato di misura o frutto di errori sistematici.

Lo studio colorimetrico e spettrofotometrico delle mescolanze con bianco è utile alla modellizzazione delle tecniche pittoriche del primo rinascimento che facevano uso della restaurazione del colore per lo sfumato di ombre e luci, e quindi ha anche un riscontro diretto nello studio dei dipinti storici.

Tuttavia l'uso contemporaneo di due pigmenti non si risolve storicamente con l'accostamento di colori al bianco, ma, soprattutto per ottenere colori secondari, è necessario approfondire lo studio di mescolanze di pigmenti colorati. Il modello di Kubelka-Munk permette di ottenere lo spettro di riflettanza di una miscela solamente se sono noti indipendentemente i fattori di scattering e di assorbimento dei singoli pigmenti. Tale determinazione, è stata possibile in ambito di vernici sintetiche con metodi che non possono essere applicati ai pigmenti storici. Per tale ragione è stato approntato un modello, ulteriore sviluppo della teoria di Kubelka-Munk che permettesse, a partire da semplici e verosimili ipotesi al contorno e da alcune misure di pigmento puro e sue mescolanze con il bianco di Bario, di ottenere questi due coefficienti (capitolo 5). In questo modo, una volta determinati gli spettri del coefficiente di assorbimento e di scattering per i singoli pigmenti (appendice 8) è stato possibile modellizzare quello della loro miscela (in olio), così come presentato nel capitolo 11. Tale previsione è qualitativamente coerente con le misure osservate sperimentalmente anche se dal punto di vista quantitativo non si ha una determinazione delle concentrazioni dei due pigmenti colorati presenti nella miscela affidabile. Tuttavia si è in grado di determinare tra due miscele di stessi pigmenti quale contiene in proporzione la maggior quantità di uno dei due pigmenti. Tale studio è stato svolto su pigmenti secondari ottenuti per ragioni storiche più di frequente (vedi osservazioni nel capitolo 2): mescolanze dalla tinta verde, arancione e porpora.

In tutti gli studi mostrati finora sono stati trascurate due condizioni sperimentali che possono verificarsi in pittura e che sono altresì di grande interesse fisico: in primo luogo l'effetto cromatico che si ottiene al variare delle dimensioni dei grani di pigmento ed infine l'effetto di trasparenza dovuto a strati pittorici non completamente coprenti e che consentono alla radiazione incidente di essere alterata dallo strato sottostante quello di pigmento.

Il dello studio spettrofotometrico di campioni di uguale materiale pittorico ma diversa granulometria è complesso, in quanto è necessario ottenere campioni di diverse "classi" dimensionali nonostante le particelle che li compongano abbiano dimensioni tra loro diverse (e solitamente inferiori ai 10 micron) e disporre di un setup per misure spettrofotometriche in grado di rilevare le differenze di spettri, tra loro piccole. Per quanto riguarda la macinazione dei pigmenti è necessario individuare tra quelli storici studiati quelli di dimensioni maggiori così da aver

maggior margine di macinazione: si tratta di azzurrite (minerale e naturale) e verderame (cristallizzato). Attraverso una ball mill è stato possibile macinarli in diverse classi dimensionali. Per poter osservare le differenze di spettro (ed ad occhio nudo le loro tinte sono in certi casi distinguibili) serve una precisione di spettro inferiore all'1% di riflettanza. Il setup tradizionale con lampada alogena e fibre ottiche non è in grado di garantire questa precisione, per cui è stato studiato e realizzato presso i laboratori AMOLF di Amsterdam un setup con ottiche fisse e sorgente a laser bianco a due spettrofotometri in parallelo ad alta precisione. Con questo apparato è stata messa in evidenza una variazione di riflettanza con la granulometria: si tratta dunque di effetti secondari di variazione di assorbimento e di scattering non dovuti alle caratteristiche atomico-molecolari dei pigmenti (capitolo 10) e per tale ragione utili non solo a spiegare i diversi risultati ottici ottenuti ad esempio dai pittori medievali con azzurrite e lapislazzuli a seconda del loro grado di macinazione, ma in generale di grande rilevanza dal punto di vista fisico. Questo setup ha inoltre reso necessari ulteriori studi sulla preparazione di campioni sia in polvere che in stesure ad olio in modo da eliminare effetti dovuti all'eccesso di olio presente nelle stesure e delle quali non era stata necessaria la presa in considerazione per la misura con il setup a fibre ottiche.

L'apparato ad alta precisione è stato utilizzato anche per ottenere attraverso sovrapposizione di una parte dello spettro, lo spettro dei pigmenti selezionati nella banda del NIR fino a oltre 1500 nm. (capitolo 11).

Infine la problematica della trasparenza degli strati pittorici. Non è una problematica lontano dalla modellizzazione fisica, poiché già la teoria di Kubelka-Munk è basata sull'interazione della radiazione con strati sottili di particelle. Inoltre l'uso di sottili e traslucidi strati di pigmento è alla base della tecnica delle velature fiamminga (da Veermeer a van Dyck in Olanda e poi importata in Italia da Antonello da Messina e usata da molti dei maggiori pittori quali Leonardo, Caravaggio e Canaletto). Questa tecnica prevedeva la sovrapposizione di sottili strati di colore traslucido per formare una tinta finale data dal contributo di tutti questi strati, anziché mescolare i colori in un unico strato come avveniva nella scuola pittorica di matrice italiana. La modellizzazione e lo studio delle velature permette di evidenziare almeno in modo qualitativo quali sono le regole pittoriche da rispettare per ottenere dei buoni effetti di velatura (colori scuri che velano colori più chiari, uso di velature a gesso piuttosto che a biacca), ed in particolare la scelta del colore sottostante gli strati pittorici: nell'ultimo capitolo viene così reintrodotta il primo parametro escluso per una necessaria semplificazione da tutti gli studi finora effettuati: la preparazione sottostante il colore. È stato quindi eseguito uno studio sistematico degli effetti di velature di una tinta di cui si ha testimonianza per l'uso nelle velature nei dipinti del Canaletto: il blu di Prussia, mescolato con diverse quantità di biacca per ottenerne effetti di desaturazione, e steso a layer sottili su preparazioni colorate storicamente documentate. Si è stati così in grado di poter riconoscere, noto il pigmento dello strato colorato a cui è da attribuire il principale contributo alla forma dello spettro, la tinta della preparazione sottostante.



In conclusione, al termine del percorso effettuato in questo lavoro, è stata perfezionata dal punto di vista strumentale, tecnico e interpretativo la tecnica della spettrofotometria in riflettanza a campioni di pigmenti pittorici in polvere o in medium oleoso in modo da poter determinare con buon margine di sicurezza i pigmenti presenti nello strato pittorico mediante confronto con un database creato negli appendici A e B, siano questi stesi come puri, che in mescolanze con pigmenti bianchi. È possibile riconoscere se una tinta secondaria è dovuta ad un pigmento solo oppure ad una miscela di pigmenti e nel caso di velature riconoscere la tinta del fondo. La tecnica spettrofotometrica con sonde periferiche a fibra ottica può essere impiegata per misure colorimetriche, mentre il setup laser ad alta precisione è idoneo per osservare gli effetti della granulometria di alcuni pigmenti. Il data base dei coefficienti di scattering e di assorbimento dei singoli pigmenti indagati è un risultato innovativo che permette ulteriori sviluppi in direzione dello studio quantitativo di miscele di pigmenti pittorici.



## BIBLIOGRAFIA

1. R. Bellocchi, D. Bertani, M. Ceriana, E. Daffra, A. Di Lorenzo, C. Frosinini, C. Gallazzi, L. Lodi, M. Milazzo, A. Natali, M. Olivari, M. Signorini: Oltre il visibile – indagini riflettografiche, Università degli Studi di Milano (19-28), 2001
2. A.Castellano, M. Martini, E. Sibilìa: Elementi di Archeometria (M. Bellaria, D. Bertani: La riflettografia infrarossa), Egea, Milano, 2002, 227-250
3. Mario Milazzo, Nicola Ludwig, Misurare l'arte. Analisi scientifiche per lo studio dei beni culturali, Milano, 2010.
4. Giuseppe Di Napoli, Il colore dipinto. Teorie, percezione e tecniche, Torino, 2006.
5. Cennino Cennini, Il Libro dell'arte, o Trattato dell'arte, per cura di Gaetano e Carlo Milanese, Le Monnier, Firenze 1839.
6. Giorgio Vasari Le vite de' più eccellenti pittori scultori e architettori” Hoepli
7. Gino Piva, La tecnica della pittura ad olio e del disegno artistico, II ed., Hoepli, Milano, 1980.pp277
8. E. I. Basile, G. D'Anna, C. Ottavi - I supporti nelle arti pittoriche: storia, tecnica e restauro, a cura di Corrado Maltese, Milano, 1990.
9. Carlo Linzi, Tecnica della pittura e dei colori: l'arte del dipingere ad olio secondo Raffaello, Tiziano, Giorgione, Tintoretto, Milano, 1984.
10. Pietro Palladino, Manuale di illuminazione, Milano, 2005.
11. G. Montagna: I pigmenti, prontuario per l'arte e il restauro, Nardini ed., Firenze, 1993
12. www.webmineral.com, 2007
13. E. West Fitzhugh: Artists' pigments – A handbook of their history and characteristics, vol. 1-2-3, Oxford university Press, New York,1997
14. www.mindat.com, 2007
15. www.sebinocolori.it/pigmenti,2006
16. Ph. Ball – Colore, una biografia, BUR, 2001
17. L. A. Dombrovsky, J.H. Randrianalisoa, D. Baillis: Modified two-flux approximation for identification of radiative properties of absorbing and

- scattering media from directional-hemispherical measurements, *J. Opt. Soc. Am. A* 23 (1) (91-98) 2006
18. D. Pandini – Studio della propagazione della radiazione negli strati pittorici: applicazioni alla riflettografia IR – tesi di laurea magistrale, 2008
  19. G. Dupuis, M. Elias, L. Simonot – Pigment identification by fiber-optics diffuse reflectance spectroscopy, *Appl. Spectroscopy* 56 (1329-1336) 2002
  20. G. Kortum – Reflectance Spectroscopy, principles methods, applications, New York, 1969
  21. AA.VV. – Misurare il colore. Spettrofotometria, fotometria e colorimetria. Fisiologia e percezione (a cura di C. Oleari). Ulrico Hoepli Editore, 1998, Milano
  22. D. Pandini, N. Ludwig, M. Gargano, A. Moneta – Problemi nella determinazione di concentrazioni di pigmenti pittorici con spettrometria a fibra ottica – Colore e colorimetria: contributi multidisciplinari vol. VI, Roma, 2011
  23. CIE, 2004– Colorimetry, 3° edition CIE n. 15.2004. Vienna, Commission Internationale de l’Eclairage
  24. Richard D., Beaty, Kerber D. Jack, Spettrofotometria di assorbimento atomico: concetti, strumentazioni, tecniche, Milano, 2005.
  25. D. Pandini, N. Ludwig, M. Gargano – Studio comparativo nella misura del colore tra sonde periferiche a geometria 45°x:45° e sfera integratrice, Colore e colorimetria: contributi multidisciplinari vol. V, Lecce, 2010
  26. Antonioli G., Della Patria A., Fermi F., Oleari C., Omarini S., Poccolo R., Reverberi R. – Proprietà della riflettanza spettrale secondo il modello Kubelka-Munk-Saunderson – Colore e colorimetria: contributi multidisciplinari vol. V. (245-253) 2009
  27. P. Kubelka, F. Munk - Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Techn Physik* 12, (593-601) 1931
  28. M. Mohammadi, R. Berns – Verification of the Kubelka-Munk turbid media theory for artist acrylic paint – Art-si.org technical report, 2004
  29. P. Kubelka, F. Munk: Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik* 12 (593-601), 1931
  30. Q. Fu, W. Sun: Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium. *Applied Optics* 40 (1354-1361), 2001.
  31. L. Simonot, Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide. Application à l’effet visuel des glacis et des vernis, These de doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2002
  32. P. Kubelka: New Contribution of the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *JOSA A* 38 (448-457), 1948.
  33. J.L. Saunderson: Calculation of the Color of Pigmented Plastics. *JOSA A* 32 (727-736). 1942
  34. D. Pandini, N. Ludwig, M. Gargano - Determinazione dei coefficienti di scattering e di assorbimento per pigmenti pittorici, atti della conferenza di Fotonica, Genova, 2011
  35. R. Molenaar, J. J. T. Bosch, J. R. Zijp: Determination of Kubelka-Munk scattering and absorption coefficients by diffuse illumination. *Applied Optics* 38 (2068-2077), 1999.
  36. N. Ludwig, M. Gargano, A. Galli, A. Moneta – Identificazione di pigmenti con spettrofotometria VIS-NIR: il caso dei pigmenti verdi

37. J. R. Taylor: *Introduzione all'analisi degli errori – lo studio delle incertezze nelle misure fisiche*, Zanichelli, 1986
38. J. R. J. Van Asperen de Boer: *A contribution to the examination of earlier european paintings*, Duwaer, Amsterdam, 1970
39. J. R. J. Van Asperen de Boer: *Infrared Reflectography: A Method for the Examination of Paintings*. *Applied Optics* 1968, vol. 7(9) (1711-1714)
40. M Gargano, N Ludwig, M. Milazzo, A. Moneta, G. Poldi – *Variazioni dello spettro di riflettanza di pigmenti in miscele di pigmenti antichi*
41. L. Simonot, M. Elias, E. Charron – *Special visual effect of art glazes explained by the radiative transfer equation*, *Applied Optics*, vol.43 no.12, (2580-2587) 2004
42. A.Moneta, N. Ludwig, G. Poldi, M. Gargano – *Cambiamenti di colore in mescolanze con bianco. Uno studio su pigmenti antichi. Conferenza Nazionale Colore e Colorimetria, Quaderni di ottica e fotonica, Firenze, volume 13, (157-164) 2005*
43. R. De Maesschalck, F. Estienne, J. Verdú-Andrés, A. Candolfi, V. Centner, F. Despaigne, D. Jouan-Rimbaud, B. Walczak, D.L. Massart, S. de Jong, O.E. de Noord, C. Puel, B.M.G. Vandeginste – *The development of calibration models for spectroscopic data using principal component regression*
44. L. Simonot, M. Elias, E. Charron – *Special visual effect of art glazes explained by radiative transfer equation – Applied Opt.* vol.43, 12, (2580-2587), 2001
45. A.Moneta: *Caratterizzazione dei pigmenti pittorici con tecniche ottiche*, Tesi di laurea dell'Università degli Studi di Milano, 2009
46. M. Bacci, *UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS Spectroscopies, Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, (Wiley-Interscience, New York, 2000)
47. P.E. Lagouvardos, A.G. Fougia, S.A. Diamantopoulou, G.L. Polyzois. «*Repeatability and interdevice reliability of two portable colour selection devices in matching and measuring tooth colour.*» *J Prosthet Dent.*, 101(1), (40-45), 2009
48. Bacci M., Casini A., Lotti F., Poggesi M., Stefani L., – *Hyper-spectral image spectroscopy: a 2D approach to the investigation of polychrome surfaces*, 2008
49. Boselli L., Casini A., Picollo M., Petrucci F., Porcinai., – *Studio colorimetrico di superfici policrome: confronto tra diversi metodi di misura*, 2008
50. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957 – Dover, New York, 1981
51. C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983
52. M. I. Mishchenko, L. W. Hovenier, D. W. Mackowski: *Single scattering by a small volume element*, *J. Opt. Soc. Am. A* 21 (1) (71-87) 2004
53. A.da Silva, M. Elias, C. Andraud, J. Lafait: *Comparison of the auxiliary function method and the discrete-ordinate method for solving the radiative transfer equation for light scattering*, *J. Opt. Soc. Am. A*, col.20 (12) (2321-2329) 2003
54. N. G. Volkov and V. Yu. Kovach: *Light scattering by spherically symmetric heterogeneous aerosol particles*. *Izv. Akad. Nauk SSSR Fiz. Atmos. Okeana*, vol. 26(5), (517-523), 1990
55. A.da Silva, C. Andraud, J. Lafait, T robin, R. G. Barrera: *A model of the angular distribution of light scattered by multilayered media*, *J. Mod. Opt.*, vol. 51 (3) (313-332), 2004.
56. J. Binnig, J. Meyer and G. Kasper, *Calibration of an optical particle counter to provide PM2.5 mass for well-defined particle materials*, *J. Aer. Sc.*, Vol. 38, (3) (325-332) 2007

57. M Elias, L. Simonot – Separation between the different fluxes scattered by art glazes: explanation of the special color saturation, *Applied Optics*, vol.45 no.13, (3163-3172) 2006
58. M. Elias – Radiative transfer in inhomogeneous stratified scattering media with use of auxiliary function method *J. Opt. Spc. Am. A*, vol.21 n.4, (580-589) 2004
59. W.H. Peeters, L.M. Vellekoop, A.P. Mosk, A Lagendijk – Wavelength dependence of light diffusion in strongly scattering macroporous gallium phosphide, *Ph. Review A* 77, 035803, 2008
60. S. Faez, P. Johnson, A. Lagendijk – Varying the effective radiative index to measure optical transport in random media, *Ph. Rev. Letters* 103-053903, 2009
61. O.L. Muskens, A. Lagendijk – Method for broadband spectroscopy of light transport through opaque scattering media, *Op. Letters*, vol.34 n.4, (395-397) 2009
62. G. Latour, M. Elias, J.M. Frigerio – Color modelling of stratified pictorial layers using the radiative transfer equation solved by the auxiliary function method, *J. Opt. Spc. Am. A*, vol.24 n.10, (3045-3053) 2007
63. O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor: *The finite element method*, McGraw-Hill, 1967
64. M. Elias, P. Cotte – Multispectral camera and radiative transfer equation used to depict Leonardo's sfumato in Mona Lisa, *Applied Optics*, vol.47 n.12, (2146-2154) 2008
65. M. Elias, L. Simonot, L.M.Thoury, J.M. Frigerio – Bidirectional reflectance of a varnished painting part 2: influence of the radiative indices, surface state and absorption – experiments and simulations, *Opt. Commun.* 231, (25-33) 2004
66. M. Bacci, R Bellucci, C. Cucci, C. Frosinini, M. Picollo, S. Porcinai, B Radicati - Fiber Optics Reflectance Spectroscopy in the Entire VIS-IR Range: a Powerful Tool for the Non-invasive Characterization of Paintings, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (852), 2005
67. R. S. Berns, J. Krueger, M Swiklink - Multiple pigment selection for inpainting using visible reflectance spectrophotometry, *Studies in Conservation* 47, 48, 2002
68. C. Binant - Etude par microspectrométries électroniques et vibrationnelles d'une famille de pigments: les quinacridones. Application à l'analyse d'échantillons de peintures industrielles, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1988
69. C. Binant – Application de la microspectroscopie de réflexion diffuse à l'analyse de pigments rouges organiques, *Pigments et colorants*, CNRS, Paris, 161, 1990
70. C. Binant, M. Menu - Quantitative characterisation of pigment mixtures in paintings by fibre-optics diffuse reflectance spectroscopy, E-MRS, 2005 Spring meeting, Strasbourg.
71. IFAC-CNR Firenze, banca dati curata da M. Picollo, <http://fors.ifac.cnr.it> .
72. L. A. Dombrovsky, J.H. Randrianalisoa, D. Baillis: Infrared radiative properties of polymer coatings containing hollow microspheres. *J. Heat mass transfer* 50 (1516-1527) 2007
73. L. Failliant-Dumas, L'utilisation de la lumière infra-rouge dans l'étude de la peinture, *Bull. Du Laboratoire du Musée du Louvre*, 12 (32-45), 1968
74. J. Kirby, D. Saunders – Fading and colour change of prussian blue: methods of Manufacture and the influence of the extenders, *National Gallery technical bulletin*, vol.25, Yale University Press, Londra, 2004
75. W. C. Hinds: *Aerosol Technology*, John Wiley and Sons, New York
76. S. Landsberger, M. Creatchman: *Elemental Analysis of Airborne Particles*, Gordon and Breach Science Publisher

77. F. Grum, C. J. Bartleson: Optical radiation measurements. Academic Press, New York (297-309) 1980.
78. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling: Numerical recipes – the art of scientific computing, Cambridge University Press, 1989
79. Alessandro Conti A.A.V.V., *l'Arte*. (critica e conservazione), Milano, Jaca Book, 1993.
80. L. Apollonia, S. Volpin, *Le analisi di laboratorio applicate ai beni artistici policromi*, Il Prato, 1999.





# RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro di tesi è stato possibile grazie al gruppo di ricerca della sezione di Fisica per i beni culturali del dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Milano, che nonostante le mie peripezie mi ha supportato per questi tre anni di lavoro fornendomi un valido supporto tecnico ed un costruttivo confronto scientifico. In particolare un sentito ringraziamento al mio tutor prof. Nicola Ludwig per la fiducia mostrata nella validità di questo progetto, per il suo sostegno e la sua comprensione. Grazie al dott. Marco Gargano, sempre disponibile per i fondamentali aiuti tecnici e non solo, alla vivace collaborazione della dott.ssa Letizia Bonizzoni ed alla forte intesa del dott. Marco Gondola. Ringrazio la dott.ssa Annalisa Moneta per i buoni consigli dai quali questo lavoro ha preso lo spunto e tutti gli altri componenti del gruppo di ricerca che in questi anni si sono avvicinati nei nostri laboratori.

Un impulso fondamentale è stato dall'esperienza di ricerca ad Amsterdam, coordinata dal disponibilissimo dott. Patrick Johnson, interessante interlocutore scientifico ed organizzatore per l'avanzamento scientifico di questa ricerca in terra olandese, il cui sostegno tecnico puntuale è stato prezioso. Assieme a lui ringrazio tutti i ricercatori del photon scattering group del FOM-Institute Amolf: il coordinatore prof. dr. Ad Lagendijk che mi ha accolto con grande disponibilità e con il quale sono onorato di aver collaborato per alcuni mesi, il dott. Mohammed Tachikirt per la grande disponibilità e simpatia, i cari amici Bergin Gjonaj e Paolo Scalia, Timmo van der Beek e Ramy El-Dardiry per le consulenze scientifiche.

Infine grazie a tutti coloro che mi sono stati accanto in questi anni difficili e ricchi di novità trascorsi tra Crema, Milano, Amsterdam e in giro per il mondo. Grazie alla mia *famiglia*: papà, mamma e ai miei fratelli che hanno allargato la famiglia, ai nonni Tere e Mino e al nipotino Tommy. Grazie ai *cremamici*, in particolare Alberto, Paolo, Francesca, Carlo, Ale, Chiara, Amedeo ed Elisa. Grazie ai miei studenti che mi insegnano qualcosa ogni giorno. Grazie ai *conservatoristi* che con me hanno condiviso tanta musica in giro per l'Europa: i direttori Stephanie, Marco, Francesco, il M° Parisi e il buon Bonifacio. Grazie ai *musicanti di Crema*: i miei coristi guidati da Francesco e la mia banda.

E più di tutti grazie a te che con armonia  
da sempre mi fai vivere in allegria;  
mi guidi e mi fai compagnia:  
e non andartene mai via  
tu, di dolce melodia,  
cara *musica* mia.  
- e così sia

