

Studio mediante spettroscopia in riflettanza non invasiva dei  
pigmenti utilizzati dal pittore Camille Pissarro sul dipinto  
*Approssimarsi della Bufera (1877)*  
(Galleria d'arte moderna di Firenze Palazzo Pitti)

Giulia Basilissi<sup>(1)</sup>, Lara Boselli<sup>(1)</sup>, Marcello Picollo<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> IFAC-CNR, Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

## 1 - Misure spettroscopiche in riflettanza non invasive mediante fibre ottiche (FORS)

Le misure FORS, oggetto della presente relazione tecnico-scientifica, sono state effettuate il 12 maggio 2009 presso il laboratorio di restauro della ditta Vervat Restauro. Il dipinto oggetto di indagine si intitola *Approssimarsi della bufera* (olio su tela, Fig. 1) del 1877 di Camille Piassarro appartenente alla Collezione permanente della Galleria d'arte moderna in Palazzo Pitti, Firenze. In tutto sono stati acquisiti 49 spettri di riflettanza (Fig. 1) quando sul dipinto era ancora in corso l'intervento di pulitura.

### 1.1 - Metodologia

La tecnica impiegata per la caratterizzazione del materiale pittorico si basa sull'analisi di spettri di riflettanza acquisiti in maniera non invasiva. Con questo termine (spettri di riflettanza), si definiscono grafici in cui l'intensità della radiazione retro-diffusa dalla superficie investigata è riportata sull'asse delle ordinate in funzione della lunghezza d'onda della radiazione inviata sull'area di misura. Il valore dell'intensità, riportato come percentuale di luce diffusa (riflessa) dalla superficie investigata, è rapportato ad un bianco di riferimento, che si assume diffondente la radiazione incidente al 100% su tutto l'intervallo spettrale considerato.

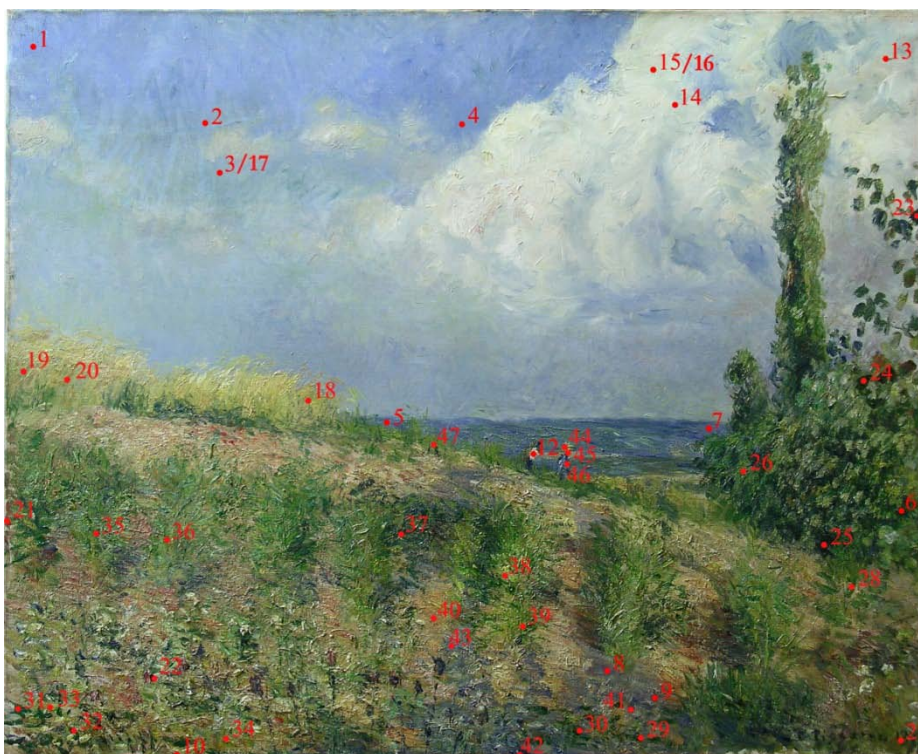


Fig. 1 - Foto del dipinto con i punti di analisi FORS.

### 1.2 - Strumentazione

Per questo studio sono stati impiegati due spettroanalizzatori Zeiss (modelli MCS 601 e MCS 611 NIR 2,2 WR, Fig. 2) che consentono di ottenere spettri di riflettanza nell'intervallo di lunghezze d'onda dall'UV al NIR con un passo di campionamento di 0.8 nm/pixel nell'intervallo di lunghezza d'onda 190-1000 nm (modello MCS 601 UV-Vis con rivelatore lineare di 1024 fotodiodi di silicio) e di circa 6 nm/pixel nell'intervallo 910-2200 nm (MCS 611 NIR 2,2 WR con rivelatore lineare di 256 fotodiodi di InGaAs). I due spettro analizzatori MCS 601 e MCS 611 NIR 2,2 WR, di recente acquisizione, sono

integrati in un unico chassis insieme a una sorgente alogena da 20W con temperatura di colore di circa 3000 K e intervallo di emissione 320-2500 nm (modello CLH500); ciò rende la strumentazione trasportabile ed estremamente maneggevole, idonea per effettuare misure in situ, senza alcuna necessità di movimentare l'opera.

Per inviare e riprendere la radiazione retro-diffusa dalla superficie analizzata, è stata utilizzata una sonda semisferica (geometria di misura  $45^\circ/0^\circ/45^\circ$ ), realizzata su disegno dell'IFAC, con cui è possibile investigare un'area di circa 2 mm di diametro (Fig. 3). La dimensione dell'area investigata, nel caso in cui si analizzino motivi decorativi ricchi di particolari, non sempre consente di analizzare il dettaglio cromatico di interesse con la certezza di escludere contributi dalle zone adiacenti. In questo caso, la radiazione elettromagnetica è stata inviata sull'area da investigare attraverso un fascio di fibre ottiche lineari perpendicolare alla superficie investigata ( $0^\circ$ ). La radiazione retrodiffusa dalla superficie viene raccolta e inviata ai sensori dei due spettroanalizzatori mediante due distinti fasci di fibre lineari posti rispettivamente a  $45^\circ$  rispetto alla normale alla superficie investigata. La luce retrodiffusa è stata poi analizzata nelle sue componenti tramite i due reticoli disperdenti e successivamente campionata per ottenere lo spettro.

Solitamente, per evitare alcun tipo di contatto tra la superficie pittorica e la sonda si utilizza un foglio di mylar munito di apposito foro con diametro di circa 1 centimetro in grado di permettere il passaggio del fascio di luce inviato avente uno spot di 2 mm di diametro.

Le tecniche FORS sono impiegate per misure *in situ* non invasive finalizzate allo studio di pigmenti/coloranti costituenti stesure pittoriche.

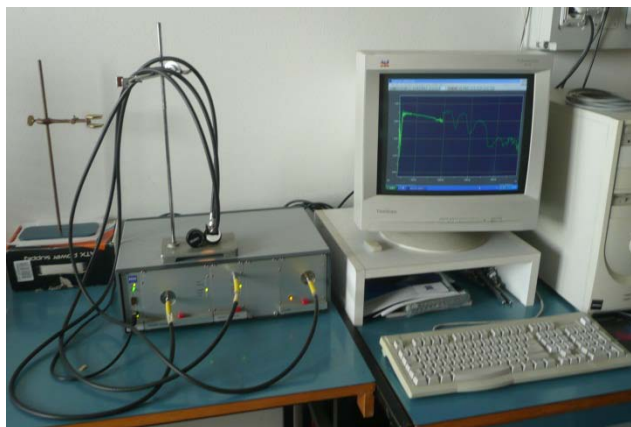


Fig. 2 - Spettroanalizzatori Zeiss utilizzati per le misure FORS. Fig. 3 - Particolare della sonda impiegata per l'analisi.

### 1.3 - Risultati

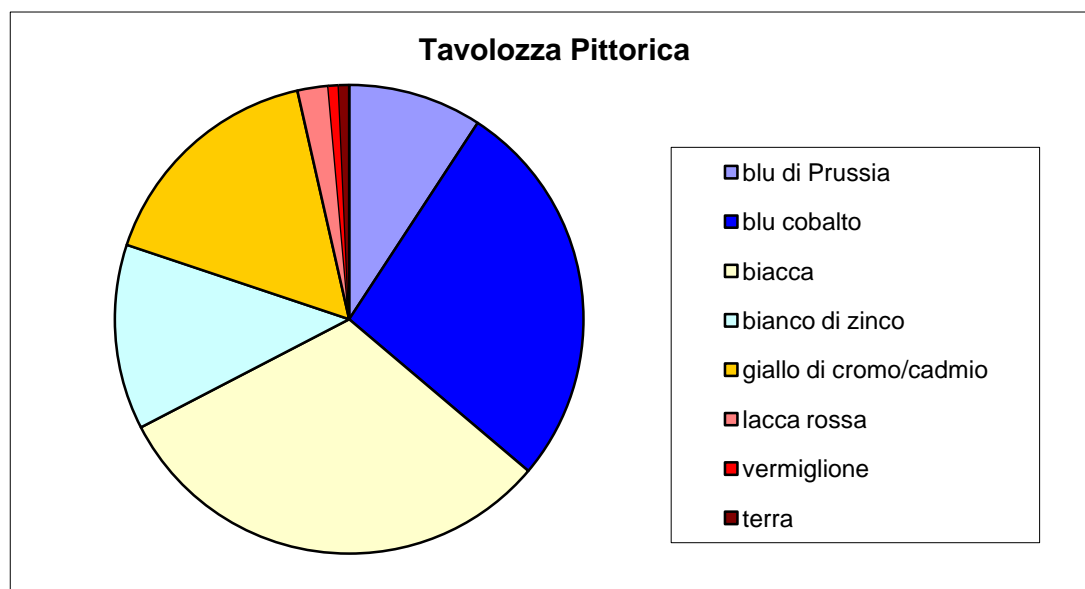
Le misure FORS sono state effettuate su piccole aree (2 mm in diametro) della superficie pittorica al fine di determinare la tavolozza dell'artista. L'identificazione dei materiali presenti avviene tramite comparazione degli spettri di riflettanza acquisiti sull'opera con quelli ottenuti su stesure pittoriche di riferimento. Se la corrispondenza di questi spettri non è totale, a causa della presenza di miscele o di intense alterazioni dei materiali pittorici, l'attribuzione degli spettri può effettuarsi con l'ausilio dei dati ottenuti con altre tecniche analitiche (XRF, medio IR FORS, Fluorescenza UV). Inoltre, utili informazioni sulla composizione degli strati pittorici possono provenire dal personale incaricato del restauro oppure da una mirata ispezione visiva (a occhio nudo, con lenti di ingrandimento o con microscopi binoculari) della zona oggetto di studio. Tuttavia, in alcuni casi, l'identificazione dei prodotti presenti può rimanere a livello di ipotesi/proposta se la tecnica di indagine utilizzata non è in grado di fornire informazioni esaustive sulla composizione reale dell'area studiata. In questi casi è auspicabile un approfondimento dell'indagine mediante tecniche analitiche micro-invasive che necessitano di un prelievo, seppur limitato, di campioni dall'opera.

I materiali pittorici identificati all'interno degli strati pittorici originali sono: biacca (carbonato basico di piombo), bianco di zinco (ossido di zinco), blu di Prussia (ferrocianuro ferrico), blu di cobalto (alluminato di cobalto), lacca rossa (colorante organico), giallo di cromo (cromato di piombo) e/o giallo di cadmio (solfuro di cadmio), vermiglione (solfuro di mercurio) e terre (miscele di ossidi e idrossidi di ferro).

Per quanto riguarda l'identificazione della lacca rossa, con la metodologia FORS utilizzata nel presente lavoro risulta particolarmente difficile stabilire l'origine del colorante, ovvero se si tratti di lacca di Robbia, lacca Carminio, alizarina ecc. Ugualmente, i gialli di cromo e di cadmio, che presentano un andamento spettrale molto simile, sono pressoché indistinguibili, particolarmente in miscela con altri pigmenti. Sembra

non sia stato utilizzato alcun tipo di pigmento nero, anche se non è possibile identificare il tipo di pigmento nero (quali nero d'ossa, nero vite, nero fumo ecc.) a causa della mancanza di assorbimenti selettivi nell'intervallo spettrale considerato.

Di seguito è riportato il grafico relativo alla distribuzione dei pigmenti identificati con la tecnica FORS nel dipinto oggetto di studio (Fig. 4). Da questo grafico è possibile effettuare considerazioni generali sulla tavolozza dell'artista.



**Fig. 4** - Grafico relativo alla distribuzione dei pigmenti identificati con la tecnica FORS sul dipinto *Approssimarsi della Bufera*

Due punti di misura acquisiti sul bordo del dipinto (**punti 10 e 11**, Fig. 5), privi di pigmento, hanno messo in evidenza l'utilizzo di una tela con preparazione a base di biacca, anche se non è da escludere la presenza di litopone e/o carbonati di calcio.

Le campiture bianche, ovvero, le nuvole del cielo e la camicia della figura sulla sinistra (rispettivamente **punti 13, 14, 15, 16 e 12**, Fig. 6) sono state ottenute con una miscela, o un'alternanza di strati, a base di biacca e bianco di zinco, in cui si riscontra anche la presenza di blu cobalto, che trapela probabilmente dallo strato di colore sottostante. Infatti, l'artista utilizza per il cielo blu cobalto, ugualmente schiarito con biacca e bianco di zinco (**punti 1, 2, 3 e 4**, Fig. 7). La stessa terna di pigmenti viene impiegata per la stesura del mare (**punti 5 e 7**, Fig. 7) e per la maglia della figura a destra (**punto 46**). Anche le tonalità blu-violacee del prato (**punti 8, 9, 41, 42 e 43**, Fig. 8) sono state ottenute con la medesima miscela; limitatamente a questi punti è stata ipotizzata, ma la questione meriterebbe l'impiego di altre tecniche analitiche, la presenza in tracce di un pigmento rosso, quale vermiglione. Va sottolineato che solo nelle campiture blu relative ai **punti 42 e 6** non è stato riscontrato bianco di zinco: l'artista sembra adottare miscele a base di blu cobalto e biacca per gli scuri della vegetazione.

Le campiture verdi sono state ottenute con miscele diverse di pigmenti blu e gialli, schiarite principalmente con biacca; l'unico punto in cui è stato identificato chiaramente bianco di zinco è il **punto 37**. Le tonalità definite verdi-gialle sono caratterizzate dalla presenza di blu cobalto, giallo di cromo e/o cadmio e biacca (**punti 18, 19, 20**, Fig. 9); minor presenza di bianco è stata invece riscontrata nei **punti 38 e 47**, che, infatti, risultano essere di tonalità più scura. In altre stesure verdi, caratterizzante è il pigmento blu di Prussia, mentre il blu cobalto è stato impiegato in quantità minori (**punti 24, 26 e 28**, Fig. 10) o risulta assente (**punti 29 e 30**, Fig. 10). Ancora, il blu cobalto è ben identificabile nelle campiture verdi scure acquisite nei **punti 23 e 25**. In alcune di queste stesure è stata riscontrata la presenza di caolino (**punti 33, 34, 35 e 36**, Fig. 11).

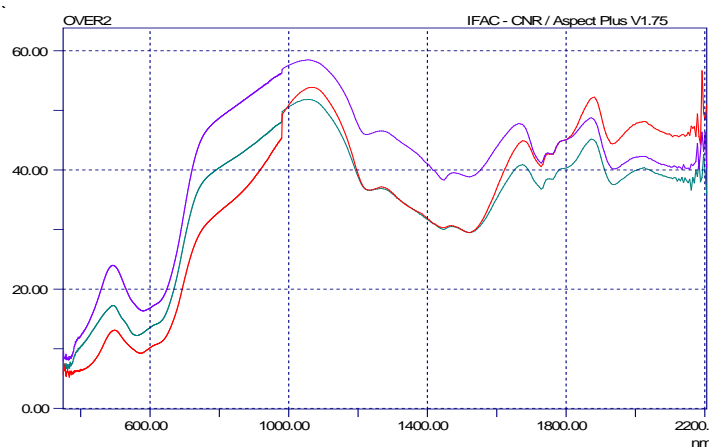
Sono stati acquisiti due spettri relativamente a campiture gialle, il cappello dell'uomo sulla destra e una zona del prato (rispettivamente **punti 44 e 40**, Fig. 12), che sono entrambe risultate essere miscele di giallo di cromo e/o cadmio, con biacca e blu cobalto.

Infine, l'unica misura condotta su un incarnato, il volto della figura sulla destra (**punto 45**, Fig. 13), ha permesso di identificare la presenza di biacca, idrossidi/ossidi di ferro e lacca rossa. Quest'ultima,

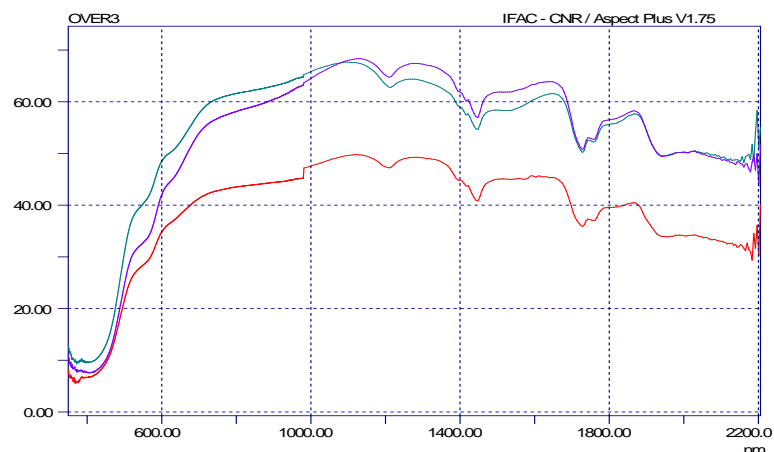
unitamente a biacca è stata riscontrata anche in due agglomerati di pigmento rosso presenti nella rappresentazione del prato (**punti 21 e 22**, Fig. 14).

Durante la campagna di misure è stato deciso di mettere a confronto misure acquisite prima e dopo l'intervento di pulitura sui **punti 3-17 e 15-16**, di cui le misure 3 e 15 si riferiscono agli spettri acquisiti prima dell'intervento di pulitura, mentre le misure 17 e 16 sono successive all'intervento di pulitura. Per quanto riguarda la coppia di **punti 3 e 17** (Fig. 15) si nota che la presenza di una vernice ingiallita su una campitura azzurra aveva determinato un leggero spostamento del massimo di riflettanza verso la zona dei verdi (da 495 nm a 505 nm circa); a seguito dell'assottigliamento del film superficiale è aumentata la riflettanza, limitatamente all'intervallo 350- 500 nm circa, in prossimità della regione dei blu, mentre per il rimanente intervallo spettrale si ha un abbassamento costante della riflettanza di circa 5 punti in percentuale. Relativamente alla coppia di **punti 15 e 16** (Fig. 16), è stato possibile riscontrare che l'intervento di pulitura, effettuato su una campitura chiara, ha determinato un aumento variabile dei valori di riflettanza tra i 10 e i 5 punti percentuale, senza particolari modifiche delle caratteristiche spettrali.

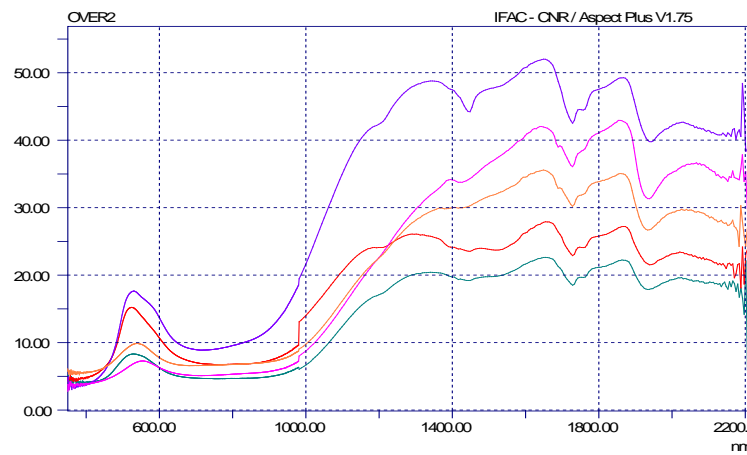
In Tab. 1 sono riassunti i dati ottenuti dalle analisi FORS, ovvero sono riportati il numero e la descrizione dei punti di misura, il colore osservato nella campitura analizzata e l'identificazione tentativa dei pigmenti presenti.



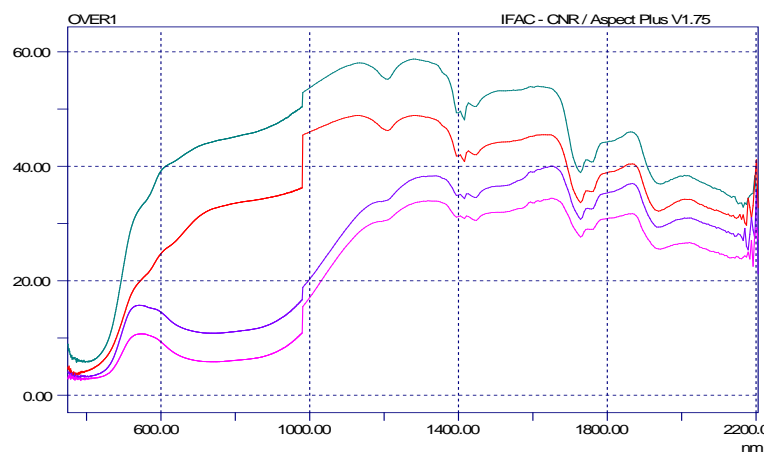
**Fig. 8** - Spettri di riflettanza di campiture blu, relative ai punti di misura 8, 42 e 43 (rispettivamente curva verde, rossa e viola).



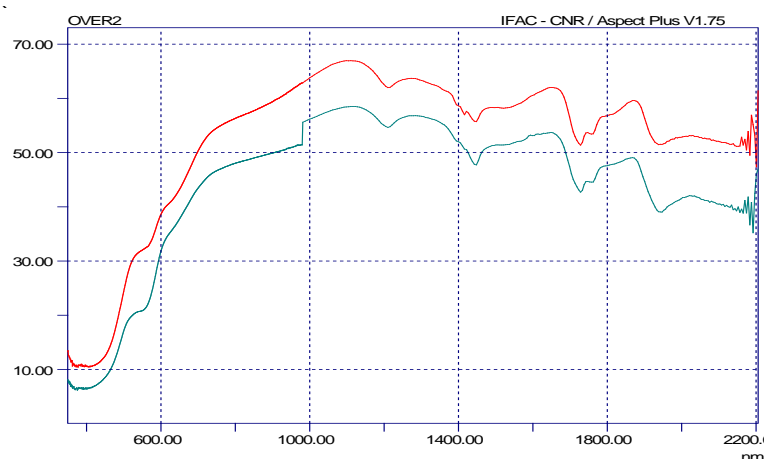
**Fig. 9** - Spettri di riflettanza di campiture verdi, relative ai punti di misura 18, 19 e 20 (rispettivamente curva verde, rossa e viola).



**Fig. 10** - Spettri di riflettanza di campiture verdi, relative ai punti di misura 24, 26, 28, 29 e 30 (rispettivamente curva verde, rossa, viola, rosa e arancione).



**Fig. 11** - Spettri di riflettanza di campiture verdi, relative ai punti di misura 33, 34, 35 e 36 (rispettivamente curva verde, rossa, viola e rosa).



**Fig. 12** - Spettri di riflettanza di campiture gialle, relative ai punti di misura 40 e 44 (rispettivamente curva verde e rossa).



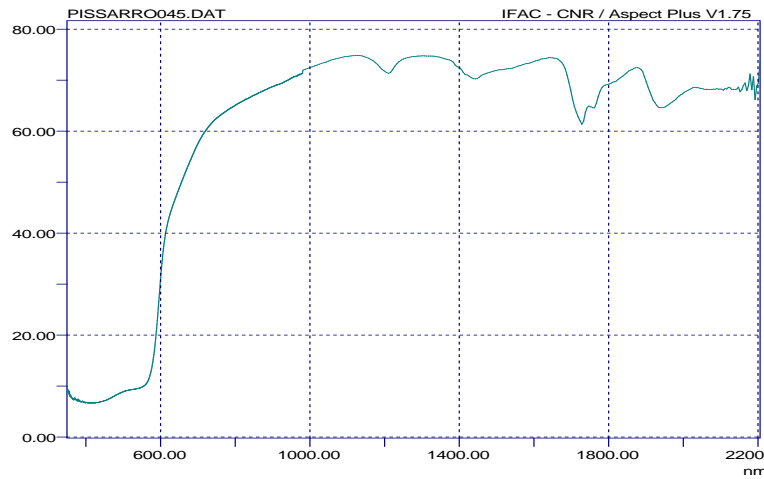


Fig. 13 - Spettri di riflettanza di un incarnato, relativo al punto di misura 45 (curva verde).

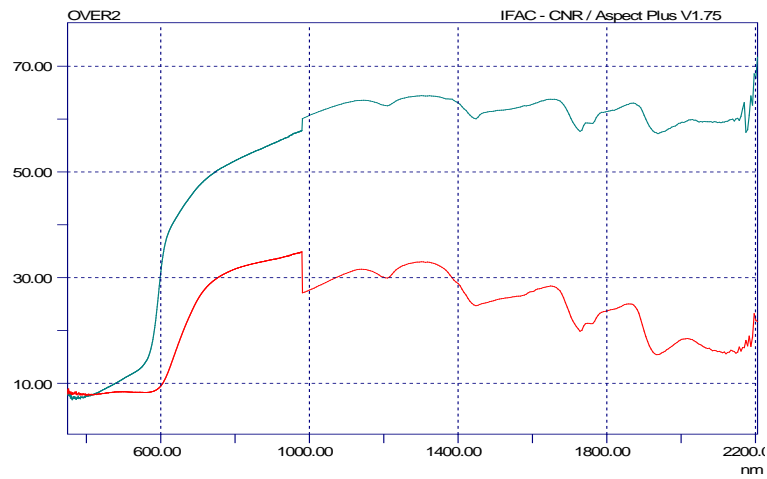


Fig. 14 - Spettri di riflettanza di campiture rosse, relative ai punti di misura 21 e 22 (rispettivamente curva verde e rossa).

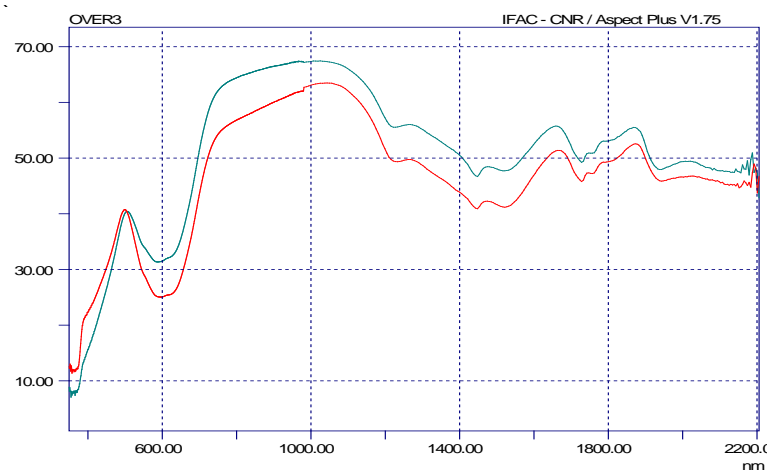
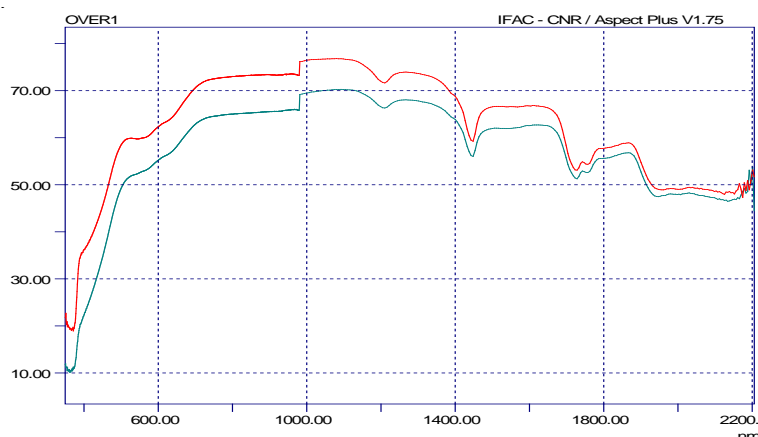


Fig. 15 - Spettri di riflettanza di acuisiti nel medesimo punto 3/17 (campitura blu), prima e dopo l'intervento di pulitura (rispettivamente curva verde e curva rossa).



**Fig. 16** - Spettri di riflettanza di acquisiti nel medesimo punto 15/16 (campitura bianca), prima e dopo l'intervento di pulitura (rispettivamente curva verde e curva rossa).

**Tab. 1** - Tabella riassuntiva dei dati FORS con il numero e la descrizione dei punti di misura, il colore osservato e l'identificazione tentativa dei pigmenti presenti

<b>Misure di riflettanza FORS</b>					
<b>Oggetto: Camille Pissarro, Approssimarsi della bufera (1877)</b>					
<b>Luogo: Laboratorio di restauro – Muriel Vervat Restauro</b>					
<b>Data: 12 Maggio 2008</b>					
<b>Misure Visibile e Vicino Infrarosso (350-2200)</b>					
Strumenti: MCS 601 Zeiss e MCS 611 NIR 2,2 WR Zeiss					
Sorgente: Zeiss CHL500					
Fibre: n.1 fibra ottica lineare visibile e n. 2 fibre ottiche lineari vicino infrarosso					
Testa: AC3 0°/2x45°					
Range: 350-2100 nm					
<b>Misure FORS</b>	<b>Descrizione</b>	<b>Colore</b>	<b>Specifica Colore</b>	<b>Identificazione</b>	<b>Note</b>
1	Cielo	Blu	Chiaro	Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
2	Cielo	Blu	Chiaro	Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
3	Cielo	Blu	Chiaro	Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
4	Cielo	Blu	Chiaro	Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
5	Mare	Blu	Chiaro	Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
6	Cespuglio	Blu	Scuro	Blu cobalto + biacca	
7	Mare	Blu		Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
8	Prato	Blu	Viola	Blu cobalto + biacca + bianco zinco + vermiglione (?)	
9	Prato	Blu	Viola	Blu cobalto + biacca + bianco zinco + vermiglione (?)	
10	Tela preparata	Bianco		Biacca	Pnt laterale
11	Tela preparata	Bianco		Biacca	Pnt laterale
12	Camicia uomo	Bianco		Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
13	Nuvola	Bianco		Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
14	Nuvola	Bianco		Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
15	Nuvola	Bianco		Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
16	Nuvola	Bianco		Blu cobalto + biacca + bianco zinco	Pnt 15 pulito
17	Cielo	Blu	Chiaro	Blu cobalto + biacca + bianco zinco	Ass. 1515nm Pnt 3 pulito
18	Erba	Verde	Giallo	Biacca + giallo cromo/cadmio + blu cobalto + ?	
19	Erba	Verde	Giallo	Biacca + giallo cromo/cadmio + blu cobalto + ?	



20	Erba	Verde	Giallo	Biacca + giallo cromo/cadmio + blu cobalto + ?	
21	Prato	Rosso		Vermiglione + biacca + lacca rossa	
22	Prato	Rosso		Biacca + lacca rossa + ?	
23	Foglia cespuglio	Verde	Scuro	Blu cobalto + giallo cromo/cadmio + biacca + blu di Prussia	
24	Foglia cespuglio	Verde	Scuro	Blu di Prussia + giallo cromo/cadmio + biacca + blu cobalto (tr)	
25	Cespuglio	Verde	Scuro	Blu cobalto + giallo cromo /cadmio + blu di Prussia	
26	Cespuglio	Verde		Blu Prussia + giallo cromo/cadmio + biacca + blu cobalto (tr)	
27	Erba	Verde	Oliva	Blu cobaltobalto + biacca + giallo cromo/cadmio + blu di Prussia	
28	Erba	Verde		Blu di Prussia + giallo cromo/cadmio + blu cobalto (tr) + biacca	
29	Erba	Verde		Blu Prussia + giallo cromo/cadmio	
30	Erba	Verde		Blu Prussia + giallo cromo/cadmio	
31	Erba	Verde		Verde a base di Cu/ verde cinabro (blu di Prussia + giallo cromo/cadmio) + giallo cromo/cadmio + biacca + blu cobalto (tr)	
32	Erba	Verde		Verde a base di Cu/ verde cinabro (blu di Prussia + giallo cromo/cadmio) + giallo cromo/cadmio + biacca	
33	Erba	Verde		Blu cobalto + biacca + giallo cromo/cadmio	
34	Erba	Verde		Blu cobaltobalto + biacca + giallo cromo/cadmio	
35	Erba	Verde		Blu di Prussia + biacca + giallo cromo/cadmio + Blu cobalto	
36	Erba	Verde		Blu di Prussia + biacca + giallo cromo/cadmio + Blu cobalto	
37	Erba	Verde	Scuro	Blu cobalto + giallo cromo/cadmio + biacca + bianco zinco	
38	Erba	Verde		Blu cobalto + biacca + giallo cromo/cadmio	
39	Erba	Verde	Chiaro	Blu di Prussia + biacca + giallo cromo/cadmio + Blu cobalto	
40	Prato	Giallo		Giallo cromo/cadmio + blu cobalto + biacca	
41	Prato	Blu	viola	Blu cobalto + biacca + bianco zinco (?) + vermiglione (?)	
42	Prato	Blu	Viola	Blu cobalto + biacca + vermiglione (?)	
43	Prato	Blu	Viola	Blu cobalto + biacca + bianco zinco + vermiglione (?)	
44	Cappello uomo	Giallo	Verde	Giallo cromo/cadmio + blu cobalto + biacca	
45	Viso uomo	Carnato		Lacca rossa + biacca + terra	
46	Maglia uomo	Blu		Blu cobalto + biacca + bianco zinco	
47	Erba	Verde		Blu cobalto + giallo cromo/cadmio + biacca	
48	Retro tela	/		-	
49	Retro tela	/		-	

### Riferimenti bibliografici essenziali

1. M. Bacci, A. Casini, F. Lotti, M. Picollo, S. Porcinai, B. Radicati, L. Stefani, "Spettroscopia in riflettanza non-invasiva mediante l'uso di fibre ottiche" in: Metodologie integrate per l'analisi di dipinti, Edizioni Progetto (2003), Padova, pp. 106-116.
2. A. Aldrovandi, M. Picollo, B. Radicati: "I materiali pittorici: analisi di stesure campione mediante spettroscopia in riflettanza nelle regioni dell'ultravioletto, del visibile e del vicino infrarosso". *OPD Restauro*, **10** (1998), pp. 69-74.
3. <http://fors.ifac.cnr.it> - Archivio spettrale FORS realizzato in collaborazione tra IFAC-CNR e OPD "Fiber Optics Reflectance Spectra (FORS) of Pictorial Materials in the 270-800, 350-1000, 900-1700 nm ranges".