



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex
D.M. 270/2004*)
in Scienze Chimiche per la
Conservazione ed il Restauro

Tesi di Laurea

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

**Studio dei materiali e della tecnica
pittorica di Alessandro Milesi (1856-1945)
tramite metodologie di indagini
non invasive *in situ***

Relatore

Dr. Francesca Caterina Izzo
Dr. Austin Nevin

Correlatori

Dr. Daniela Comelli
Dr. Luca Nodari
Dr. Matteo Piccolo

Laureanda

Lucia Giorgi
Matricola 987624

Anno Accademico

2014/2015

INDICE

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1: Alessandro Milesi e la pittura veneta a cavallo tra Ottocento e Novecento	
1.1 Premessa	3
1.2 Biografia	5
1.3 Lo stile e la tecnica pittorica del Milesi	9
1.4 L'evoluzione dei materiali artistici nell'Ottocento	11
CAPITOLO 2: Metodologie d'indagine non invasive in situ per lo studio di superfici pittoriche	
2.1 Introduzione	15
2.2 La radiazione elettromagnetica	16
2.3 Metodologie non invasive per lo studio delle opere di Alessandro Milesi	16
2.3.1 Fotografia in luce visibile	17
2.3.2 Riflettografia IR (IRR)	17
2.3.3 Infrarosso falso colore (IRC)	19
2.3.4 Fluorescenza UV (UVF)	19
2.3.5 XRF (X-Ray Fluorescence)	20
2.3.6 La spettroscopia IR: ER-FTIR (External Reflection Fourier Trasform Infrared)	22
2.3.7 Spettrometria Raman	25
2.3.8 FLIM (Fluorecence Lifetime Imaging)	28
2.3.9 LIF (Laser-induced fluorescence)	30
2.4 Spettrofluorimetria UV-VIS	31
CAPITOLO 3: Casi di studio	
3.1 Le opere di Milesi	35
3.2 Stesure pittoriche contemporanee	38
CAPITOLO 4: Risultati e discussione	
4.1 Risultati stesure pittoriche contemporanee	39
4.1.1 Analisi XRF	39
4.1.2 Analisi Raman	40
4.1.3 Spettrofluorimetria UV-VIS	42
4.2 Risultati Opere di Milesi	44
4.2.1 <i>Popolana con secchio</i> (1889)	45

4.2.2 <i>Puttino</i> (1897)	53
4.2.3 <i>Ritratto di signora</i> (1897)	61
4.2.4 <i>Ritratto del maestro Antonio Acerbi</i> (1998)	67
4.2.5 <i>Lorenzo Perosi</i> (1899)	78
4.2.6 <i>Luigi Luzzati</i> (1912)	83
4.2.7 <i>Ritratto di Luigi Luzzati</i> (1912)	89
4.2.8 <i>Ritratto di John Lavery</i> (1912)	96
4.2.9 <i>Paesaggio con contadina</i> (1909-1940)	103
4.2.10 Riepilogo dei risultati	111
CONCLUSIONI	118
BIBLIOGRAFIA	120
RINGRAZIAMENTI	125

SCOPO

Lo scopo di questo elaborato di tesi è lo studio della tecnica pittorica e dei materiali utilizzati da Alessandro Milesi, pittore veneziano a cavallo tra l'Ottocento e il Novecento, per mezzo di indagini non invasive.

La scelta di analizzare le opere di Milesi nasce in seguito allo studio eseguito sull'opera "Ritratto di Bratti Ricciotti" dell'artista veneziano durante uno dei laboratori didattici effettuato nel mio percorso di studi (Corso di Laboratorio di Restauro III, AA 2013-2014); proprio in questa occasione è cresciuto l'interesse nei confronti dell'artista e della sua pittura.

Milesi è uno dei maggiori esponenti in area veneta di fine Ottocento. In questo periodo storico si assiste ad un forte cambiamento da parte degli artisti, sia dal punto di vista stilistico, che da quello tecnologico e dei materiali. In questo clima di fervore, dominato dalla seconda rivoluzione industriale, gli artisti decidono di "ribellarsi" alla rigidità dell'Accademia, che aveva influenzato la pittura in tutto il Settecento e buona parte dell'Ottocento, per dedicarsi ad una pittura più libera e carica di espressione. L'innovazione stilistica è accompagnata da un'innovazione nell'utilizzo dei materiali; basti pensare che, proprio in questi anni, venne brevettato il primo tubetto di colore ad olio (1841) o che nell'arco di cinquanta anni si assiste alla nascita di nuovi leganti (nitrocellulose, acrilici, alchidici, vinilici). In questo clima di rivoluzione e sperimentazione nascono una serie di correnti artistiche che mirano al rinnovamento radicale dell'opera d'arte: già gli artisti delle prime Avanguardie storiche, infatti, iniziano ad utilizzare materiali che non appartengono prettamente al mondo artistico, uno degli esempi più celebri è sicuramente "*Natura morta con sedia impagliata*" di Pablo Picasso (1912).

L'utilizzo di nuovi prodotti e materiali rende lo studio e l'analisi di queste opere molto più complesso: il conservatore infatti non dovrà tener presente solo dell'*istanza storico e artistica* dell'opera d'arte, come teorizzava Cesare Brandi, ma dovrà tener presente soprattutto dei materiali costituenti l'oggetto in studio.

I nuovi materiali utilizzati dagli artisti presentano comportamenti totalmente differenti da quelli tradizionali. Per tale motivo in questi ultimi anni si pone maggiore attenzione sullo studio delle proprietà chimico- fisiche, delle interazioni con l'ambiente e delle forme di degrado al fine di poterne valutare la durabilità e di monitorarne lo stato conservativo.

Nel corso di questa tesi, la scelta dell'utilizzo di sole tecniche non invasive è nata dal fatto che trattandosi di oggetti di particolare rilevanza storica- artistica, la tendenza di questi ultimi anni è quella di limitare gli interventi diretti sulle opere preferendo quelle tecnologie che non prevedono campionamenti. Le metodologie d'indagine utilizzate nel campo dei beni culturali, infatti, si possono distinguere in: invasive e non invasive, distruttive o non distruttive. Per indagini non invasive si intendono tutte quelle metodologie che si basano sull'interazione radiazione elettromagnetica e materia che non prevedono alcuna alterazione della materia in esame; mentre le indagini invasive sono le indagini che prevedono il prelievo di campioni (anche se di piccole dimensioni) che ne permettano la caratterizzazione. Questo tipo di indagini possono comportare o meno la perdita del campione.

Lo studio delle opere di Alessandro Milesi è frutto di una collaborazione tra il gruppo di "Chimica del Restauro" dell'Università Ca' Foscari di Venezia, la Galleria Internazionale Ca' Pesaro di Venezia, Politecnico di Milano-CNR Dipartimento di Fotonica e nanotecnologie, CNR-IENI di Padova e XGLab, spinoff del Politecnico di Milano.

Le opere, conservate all'interno dei depositi della Galleria Internazionale Ca' Pesaro presso il Vega- Parco scientifico tecnologico di Venezia-, sono state analizzate con differenti metodologie d'indagine non invasiva *in situ* che hanno permesso di documentare lo stato conservativo ma soprattutto studiare lo stile e i materiali utilizzati dall'artista. Come da protocollo la prima fase dello studio ha previsto la realizzazione di un'adeguata documentazione fotografica (luce visibile, luce radente), un'analisi della superficie pittorica per mezzo del microscopico a contatto Dino-Lite, riflettografie IR e UV (Politecnico di Milano) e Falso colore riflesso.

Per l'analisi dei pigmenti e dei leganti utilizzati da Milesi sono state condotte misure elementari di fluorescenza Raggi X (XGLab, spin-off del politecnico di Milano), e analisi di spettrometria molecolare ERFTIR (CNR-IENI di Padova), Raman e LIF (Politecnico di Milano-CNR Dipartimento di Fotonica e nanotecnologie).

L'elaborato presenta, inoltre, lo studio di stesure pittoriche contemporanee utilizzate come database per l'interpretazione dei dati ricavati dalle analisi effettuate sulle opere di Milesi. Le stesure standard sono state analizzate presso i laboratori del Politecnico durante il periodo di stage. Di ogni stesura è stata fatta l'analisi di spettrometria: Raman, di spettrofluorimetria UV-VIS e l'analisi elementare XRF.

CAPITOLO 1: Alessandro Milesi e la pittura veneta a cavallo tra Ottocento e Novecento

1.1 Premessa

Poche sono le notizie riguardanti la tecnica pittorica e i materiali del pittore veneziano Alessandro Milesi (1856-1945). In passato sono state effettuate solo ricerche storico-artistiche riguardanti l'attività ma non si era a conoscenza di alcuna informazione riguardante i materiali utilizzati dall'artista: le uniche informazioni derivano dai dati ottenuti studiando e restaurando l'opera "Ritratto di Bratti Ricciotti", conservata presso i depositi della Galleria Internazionale d'Arte Moderna – Cà Pesaro, durante il corso di Laboratorio di restauro III (AA 2014-2015) insieme a Alessandro Girelli e Marco Cescon.



Figura 1.1 A. Milesi, Ritratto di Bratti Ricciotti, olio su cartone (1930ca), Galleria internazionale d'arte moderna Ca' Pesaro di Venezia

Il personaggio rappresentato è il Dottor Bratti Ricciotti, direttore del Museo Correr dal 1920 al 1934, anno della sua morte. Probabilmente il dipinto è stato realizzato proprio durante gli anni in cui il dottor Ricciotti Bratti ricopriva questo ruolo.

Lo studio biografico e stilistico, per mezzo di monografie [1] e fonti d'archivio [2], insieme ai risultati ottenuti tramite tecniche di Imaging, ha permesso di comprendere il *modus operandi* del Milesi.

Le diverse tecniche d'indagine utilizzate (XRF, SEM-EDX, FTIR-ATR, GC-MS) eseguite su alcuni micro campioni pittorici hanno permesso di determinare l'utilizzo di colori in tubetto vista la presenza di additivi, in particolare modo di carbossilati di zinco.

La presenza di saponi metallici nelle pitture è ascrivibile a due motivi principali, o a seguito della depolimerizzazione del film pittorico e la formazione di carbossilati di metalli pesanti (processo accelerato se nel film pittorico sono presenti metalli pesanti come ad esempio Zn e Pb) o aggiunti in pasta, durante il processo industriale, come stabilizzanti.[3]

Le indagini diagnostiche di tipo non invasivo eseguite sull'opera "Ritratto di Bratti Ricciotti" non hanno rivelato né la presenza di un disegno preparatorio e pentimenti (Riflettografia IR), né di vernice e ridipinture (Riflettografia UV). Le indagini invasive XRF, FTIR e SEM-EDX hanno permesso di individuare gli elementi che costituiscono i pigmenti utilizzati. La complessa composizione dei campioni e le tecniche di indagine utilizzate però, hanno permesso solo di ipotizzarne la natura di alcuni: Bianco di Zinco (ZnO), Bianco San Giovanni (CaCO₃),

Blu Oltremare naturale ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{NaS}$), Ocra Gialla, Ossidi di Cromo (Cr_2O_3) Opaco, Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

L'analisi GC-MS ha permesso di determinare la natura del legante pittorico riscontrando la presenza di olio di Lino, di Papavero, tracce di resina terpenica (colofonia) utilizzata probabilmente come addensante.

L'intervento di restauro è stato condotto in base al principio del *minimo intervento* in quanto l'opera si presentava in ottime condizioni conservative, eccezion fatta per la presenza di efflorescenze dovute a saponi metallici dovuti alla saponificazione degli acidi grassi del medium pittorico catalizzata da metalli.

Informazioni dettagliate relative allo studio dell'opera "Ritratto di Bratti-Ricciotti" sono contenute all'interno della relazione redatta al termine del corso di Laboratorio di restauro III.[4]

1.2 Biografia

Alessandro Milesi, figlio di Giovanni Maria, commerciante all'ingrosso di granaglie, e della sua seconda moglie Lucia Viola, nacque a Venezia il 29 Aprile 1856.

Frequentò dapprima la scuola di carità fondata dai fratelli Cavanis, poi, a causa della malattia del padre e delle conseguenti difficoltà economiche, lavorò da un tabaccaio, nei pressi di S. Simeone.

A soli tredici anni, il 15 Novembre 1869, si iscrisse all'Accademia di belle arti di Venezia, che frequentò fino al 1873, con impegno e risultati lodevoli, come testimoniano i documenti riportati negli *Atti* dell'Accademia stessa. Nelle Accademie d'arte, i veri centri artistici propulsori dell'Ottocento, non si curava tanto la preparazione culturale degli allievi e una visione allargata della pittura, quanto la maestria tecnica. Negli anni in cui il Milesi frequentò l'Accademia (risulta essere iscritto dal 1869 al 1873) vi erano iscritti allievi che avrebbero inciso profondamente nell'arte veneta. Da poco aveva finito gli studi Guglielmo Ciardi, Tito e Favretto che nonostante fosse ancora studente era assunto come assistente alla cattedra di pittura.

Alla fine del 1873 il professore di disegno della figura, Napoleone Nani, che già si era adoperato per farlo lavorare come ritoccatore presso il fotografo A. Sorgato, tornò a Verona, chiamato a dirigere la locale Accademia. Il giovane Milesi lo seguì, e lì, grazie all'aiuto del maestro, ottenne dai marchesi Pindemonte la commissione di dipingere il soffitto di una chiesa a Isola della Scala e di eseguire altri dipinti.

Il piccolo lavoro procacciato da Nani durante gli anni accademici come ritoccatore d'immagini fotografiche, ha notevolmente contribuito alla formazione di Milesi come ritrattista.

Tornato a Venezia, realizzò nel 1876 il *Ritratto del padre infermo* (Figura 1.2) e nel 1878 il *Ritratto della madre*. Nel primo Milesi realizza un'immagine plastica, fortemente espressiva del padre ammalato, l'opera risente molto l'influenza del Nani, ma rivela pure le grandi doti di Milesi ritrattista e la sua grande abilità nella resa dei bianchi; nel *Ritratto della madre* (Figura 1.3) l'artista dimostra di aver saputo superare gli insegnamenti dell'Accademia ispirandosi ai grandi ritrattisti del Cinquecento.

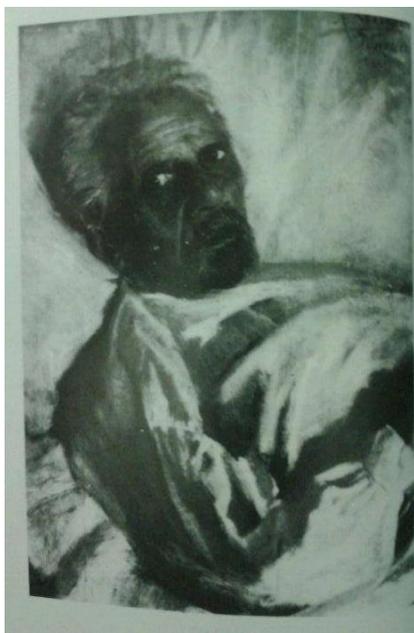


Figura 1.1 *Il ritratto del padre infermo*, Museo civico di Bassano del Grappa in Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi), pag.70



Figura 1.3 *Ritratto della madre*, Galleria internazionale d'arte moderna, Venezia in Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi);pag.71

Già dagli inizi della sua carriera, il giovane Milesi abbandona lo stile neoclassico e successivamente romantico appreso all'Accademia per una più libera elaborazione pittorica.

Tornato a Venezia l'artista ritrova Giacomo Favretto [5][6] al culmine del suo successo: pittore alla moda era conteso dai committenti più facoltosi. Tra lui e Milesi l'amicizia e l'accordo spirituale furono intensi: Favretto possedeva un'aristocrazia nascosta, qualcosa di veneto antico; mentre la pittura del Milesi invece era caratterizzata da un'energia e un furore più primitivi.

Di questi anni sono anche due altre composizioni di gusto internazionale, *La venditrice di capesante*, passato sul mercato statunitense (Sotheby's, New York, 23 maggio 1997, n. 188), e *La sagra* (collezione privata), dipinto notevole per qualità e impianto, presentato alla Promotrice veneta nel 1884 e recensito da Molmenti (1885), che sottolineava la cospicua presenza di artisti stranieri alle prese con soggetti simili.

Il Milesi proseguì nella realizzazione di dipinti che hanno come tema dominante la figura e la famiglia del pescatore e del gondoliere: nel 1885 dipinse *Elxe la mia delizia*, e presentò *Pescatori veneziani* all'Esposizione universale di Anversa.

Nel 1886 sposò Maria Ciardi, sorella del pittore **Guglielmo** [7], e la sua opera *The gondolier's family* (Fig.1.6) fu esposta a Londra alla McLean's gallery. Nel 1887 dipinse *La famiglia del pescatore* (Bologna, collezione privata), che in una lettera ai figli, i quali la riacquistarono nel 1930, il pittore definì «una delle mie opere più belle del passato».



Figura 1.6 Milesi, *La famiglia del gondoliere*, Collezione privata in Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi); pag.106

Nel 1888 partecipò all'Esposizione italiana a Londra con un'opera dal titolo *Play* e realizzò il *Ritratto di Pellegrino Oreffice* (Fig.1.7).



Figura 1.7 Milesi, *Pellegrino Oreffice*, Galleria internazionale d'arte moderna, Venezia in Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi); pag.81

Nel 1889 presentò all'Esposizione universale di Parigi *À Venise*, e a Monaco *In Gedanken e Perlarbeiterinnen*: la prima venne esposta l'anno successivo alla Royal Academy a Londra con il titolo *Meditation*. All'Esposizione di Monaco del 1891 presentò ben sei dipinti: *Kirchfeier in Venedig, Stillebend, Ichschwör es dir!, Verkaufsbunden, Ellernfreunde* e *Das Schiff des Vaters*.

Dal 1895 il Milesi partecipò a tutte le Biennali veneziane fino al 1935.

Nel 1897 andò ad abitare in una casa alle Zattere, Dorsoduro 1511, all'angolo con calle del Vento, dove ancora oggi una lapide commemorativa lo ricorda (Fig. 1.8).



Figura 1.8 Lapide commemorativa in Calle del Vento, Zattere, Venezia

Nell'ambito della Biennale di Venezia del 1912 tenne una mostra personale con 38 opere.

Anche se la ricerca pittorica più moderna e le avanguardie sembravano orientarsi decisamente in un'altra direzione rispetto all'opera del Milesi; il successo di pubblico e di vendite segnò il persistere di un certo gusto

collezionistico: *L'autunno* venne acquistato dal Banco di sconto di Venezia, *Giosuè Carducci* da B. Levi de Benzion di Alessandria d'Egitto, *Pescheria* da Domenico Tomba, *In cerca* da Ugo Ancona, *Ora tranquilla* da Vittorio Rosenthal.

Nel 1932 ricevette una medaglia d'argento per aver salvato una persona in procinto di annegare nel canale della Giudecca e nel 1934 eseguì la pala di S. Teresa (Fig.1.9) per la chiesa veneziana di S. Maurizio, una delle pochissime opere conosciute a soggetto religioso; quest'opera ad oggi non si trova più nella chiesa di San Maurizio ma risulta essere dispersa.

Nel 1935, ricorrendo il quarantesimo anniversario della fondazione della Biennale, ed essendo stato deciso di celebrare questa data con una grande mostra riservata soltanto agli artisti veneti passati e presenti (salvo una limitatissima rappresentanza di stranieri), il Milesi ormai decano tra tutti i viventi ebbe per se tutta una intera sala. Se la Biennale del 1912 aveva celebrato la sua arte quella del 1935 celebrò la fine della sua carriera artistica, infatti dal 1935 Milesi non espose più né a Venezia né altrove anche se il pittore non smise mai completamente di dipingere ma soprattutto non abbandonò mai il suo piccolo albo tascabile dove non mancava mai occasione di buttar giù "quattro segni" di matita che poi facilmente regalava.

Ed è proprio questa un'altra delle caratteristiche del Milesi: innumerevoli sono i ritratti, bozzetti, schizzi che il pittore regalerà a amici e conoscenti.

Nel 1942 quando Domenico Varagnolo [8] si reca da Milesi per raccogliere notizie per la stesura della sua monografia, l'artista si rammarica di non aver più appesi alle pareti i suoi dipinti, ma subito la moglie specifica con orgoglio "li hanno messi insieme al Tiziano e al Tintoretto": la Regia Soprintendenza aveva provveduto a salvaguardare le opere più importanti dai possibili danni della guerra al pari delle altre opere d'arte della Galleria dell'Accademia e dei Musei Veneziani.

Alessandro Milesi morì il 29 ottobre 1945 a Venezia e le esequie furono celebrate il 2 novembre nella chiesa di S. Sebastiano.



Figura 1.9 Milesi, *Pala di Santa Teresa*, Chiesa di San Maurizio ?, Venezia in Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi);pag.187



Figura 1.10 Milesi, *Ritratto di Varagnolo*, Collezione privata in Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi);pag200

1.3 Lo stile e la tecnica pittorica del Milesi

L'attività di Alessandro Milesi ha avuto inizio a Venezia a cavallo tra due secoli : l'Ottocento contraddistinto da un clima semplice e realista e il Novecento caratterizzato dalle prime Avanguardie storiche.

Nella Venezia appena uscita dalla dominazione austriaca (1848) si respirava un clima eroico, di entusiasmi di esaltazione e di amore per la propria terra che porta i giovani pittori veneziani ad abbandonare i freddi insegnamenti dell'Accademia, legati ancora al sentimento neoclassico, per un ritorno ad una pittura più libera mediante una rilettura dell'antica tradizione veneziana di fare pittura e ad un contatto più vero con la natura e la città vista nelle espressioni consuete di vita quotidiana.[9]

In questo clima fervido si inserisce l'attività artistica del giovane Milesi che, grazie alle notevoli doti naturali, si impone con una pittura personalissima dal disegno sicuro e matericamente piena.[10]

Le opere giovanili dell'artista sono caratterizzate prima dall'influenza del suo maestro Nani e successivamente dal suo grande amico Favretto. Mentre i due artisti però, creano opere "aristocratiche" il giovane Milesi dà voce alle calli veneziane; sono i veneziani che popolano i campielli e i canali che caratterizzano le pitture di genere di questo grande artista che in ogni sua opera fa trasparire l'amore per la sua città.

Di grande influenza è stato anche il lavoro procuratogli da Nani nel 1873 che lo vedeva come ritoccatore di fotografie. Il Milesi prende a prestito alcune delle caratteristiche di questa nuova arte, come il taglio fotografico, la capacità di cogliere il momento, la carica emozionale raccolta in un istante, per riportarla sulla tela attraverso l'uso di pennelli e colori.

Anche l'attività ritrattistica del Milesi è ben differente da quella del Favretto: Milesi realizza ritratti rudi, aggressivi dal forte carattere psicologico mentre il Favretto realizza ritratti più morbidi, più sensuali.

Il dipinto di Milesi veniva costruito nello studio, a seguito di una intuizione, di un'idea, prendendo spunti da una realtà vissuta, ed avvalendosi di studi pittorici e disegnativi, ripresi dal vero, veloci appunti mnemonici da essere poi liberamente sfruttabili dalla fantasia e dall'estro inventivo dell'artista (Figura 1.11)



Figura 1.11 Milesi, *Pescheria*, Collezione privata in Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi);pag.198

Il dipinto veniva poi a formarsi mediante l'elaborazione di un abbozzo, realizzato con una soluzione diluita di acqueragia e terre o con i fondi delle tavolozze precedenti; su questo poi realizzava, con rapide e larghe pennellate, il resto dell'opera.

Le grandi e indistinte pennellate di materia pittorica rendevano sue opere cariche di tensione psicologica; stesure più o meno dense che erano lavorate a velature, specie negli scuri, attraverso infinite rifiniture con sgranature larghe di colori cariche di luce. Sono proprio queste sgranature di colore che danno ai dipinti di Milesi quella luce argentea, fresca, fatta di larghi "sfragazzi" che ricordano le bellissime vibrazioni dell'ultimo Tiziano. Nonostante il grande legame con il passato, con l'avanzare del nuovo secolo la pittura del Milesi tende a farsi più effervescente e i colori utilizzati tendono a schiarirsi: nei primi anni la sua tavolozza è sempre

piacevolmente calda, fa uso di terre e non mancano mai brevi tratti di colori vivaci come ad esempio il rosso o lo smeraldo, ma con l'arrivo del nuovo secolo aumenta l'uso dei verdi, dei rosa e degli azzurri il tutto ricoperto da sapienti velature di bitume.[8]

La critica dei primi anni del Novecento ha definito la maniera di dipingere del Milesi associata ai grandi impressionisti, ma il suo modo di dipingere si rifaceva soprattutto alla grande tradizione pittorica veneziana, in particolar modo all'ultimo Tiziano. Lo studio attento dei capolavori del Cinquecento, che furono i suoi veri "maestri", lo illuminarono nel suo personale modo di far pittura, lo aiutarono nell'affinare la sua personalità artistica legata ad una pittura tipicamente veneziana basata sul tono. Uno dei suoi allievi, Giuseppe Canali, scriveva *"..La sua pennellata carica di colore è gentile come una carezza e lascia intravedere –come nel Tiziano– un fondo scuro che fa risaltare maggiormente le parti luminose.."*. [Il popolo di Venezia: Venezia 3 Nov. 1945].[11]

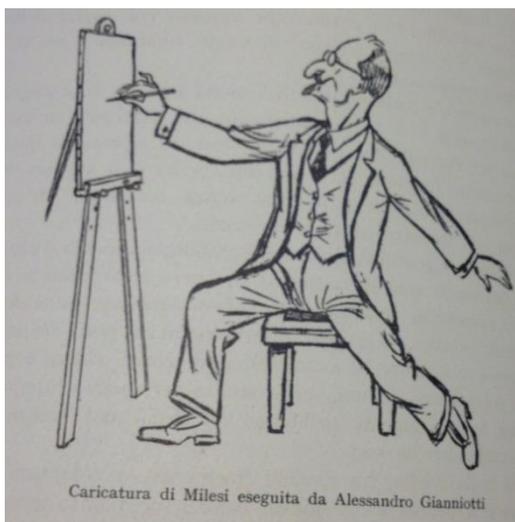


Figura 1.13 Alessandro Gianniotti, Caricatura di Milesi in Alessandro Milesi pittore veneziano di Domenico Varagnolo pag.16



Figura 1.14. Foto dell'artista a lavoro con la moglie, la figlia e Domenico Varagnolo in Alessandro Milesi pittore veneziano di Domenico Varagnolo pag.20

1.4 L'evoluzione dei materiali artistici nell'Ottocento

Lo sviluppo industriale nella produzione di prodotti artistici ha sicuramente caratterizzato la tecnica pittorica del Milesi e in generale di tutta l'arte Europea del XIX e XX secolo.

Già nei primi decenni dell'Ottocento infatti, in tutta Europa ma soprattutto in Inghilterra, inizia un processo di innovazione tecnologica nella produzione di colori per la pittura ad olio: le scoperte chimiche arricchiscono le tavolozze di colori sintetici, la macinatura meccanica sostituisce quella manuale e iniziano ad essere sperimentati i primi sistemi per la conservazione del colore a olio in pasta che, fino ad allora, veniva conservato all'interno di vesciche di maiale. Questo sistema di conservazione però, presentava notevoli problemi come la formazione di crepe che portavano alla fuoriuscita del colore, la sua alterazione in presenza di aria o luce, o gli eccessivi sprechi dovuto a un non perfetto controllo della pressione nel momento dell'utilizzo.[12]

I primi prototipi di tubetti per la conservazione del colore furono fatti utilizzando siringhe in stagno, o in ottone stagnato, provvisti di beccuccio e una vite-stantuffo. Nel 1822 la *syringe of tyn* fu presentata dal pittore James Harris alla *Society for the encouragement of Arts, Manufactures, and Commerce* di Londra. Rispetto alle tradizionali vesciche, le siringhe assicuravano il completo isolamento del colore contenuto, dall'aria e dalla luce e il controllo della quantità di colore da estrarre.

Il *Patent tube* in vetro fu il perfezionamento della *Syringe* metallica di Harris: era meno cara, la trasparenza del vetro permetteva agli artisti di vedere subito il colore, era riutilizzabile e ermetica ma anche questa presentava una problematica non poco irrilevante: la fragilità del vetro.

L'11 Settembre 1841 *Improvement in the construction of Vassels or Apparatus for Preserving Paint & co.* descrive accuratamente la sua invenzione ossia il primo tubetto di colore, indicato genericamente con il nome di Vassel. Realizzato con una sottile lamina in piombo, peltro o meglio stagno (elementi che non provocano reazioni chimiche con i pigmenti) questa veniva arrotolata attorno ad un tubo dal quale assume la forma cilindrica, di spessore tale che sia possibile spremere, in modo tale da ridurre progressivamente la capacità interna per impedire che l'aria si sostituisca al colore spremuto.

In questi anni si assiste anche alla nascita di nuovi supporti e forme di pennelli: alle tele di lino vengono spesso preferite cartoni, tavolette in legno o cartoni con tele incollate o blocchi e, grazie all'adozione della ghiera metallica, le setole dei pennelli vengono disposte in forma piatta consentendo molti vantaggi sia nella stesura ma anche di resa pittorica.

Anche i materiali di cui sono composti gli stati preparatori subiscono un'evoluzione nel corso del XIX secolo. Il gesso, mescolato generalmente con colle animali, viene gradualmente messo da parte per favorire altre sostanze bianche, impastate essenzialmente con materiali oleosi, innanzitutto biacca poi carbonato di calcio e terre bolari chiare come il caolino. Nella prima metà dell'Ottocento si afferma un nuovo componente utilizzato negli strati preparatori: il solfato di bario, naturale (Barite) o artificiale. Proposto da Guyton de Morveau come sostituto della biacca, di cui era già nota la tossicità, inizialmente non trovava spazio come pigmento bianco, ma come carica aggiuntiva della biacca, perché inerte e di basso costo. Già nel 1813 Marcucci [13], nel suo trattato *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti, gli smalti e le vernici*, spiega come molte biacche in commercio contenessero anche calcite o barite, compresa quella "di Venezia". Leuchs nel 1825 descrive il "bianco di Venezia" come miscela di barite e biacca in rapporto 1:1, il "bianco di Amburgo" con rapporto 2:1 e il "bianco di Olanda", con rapporto barite/biacca di 3:1. L'utilizzo, a Venezia, di una miscela di biacca addizionata a solfato di Bario è confermata anche da Del Vecchio nel 1842 [14].

La diffusione in Italia di nuovi pigmenti introdotti sul mercato grazie alle sperimentazioni chimiche dei primi decenni del secolo è un fenomeno ancora in gran parte da studiare. Di notevole importanza sono le informazioni date da Marcucci nei suoi saggi sulla chimica dei colori.

Nel 1813 venne pubblicato a Roma *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti, gli smalti e le vernici* di Lorenzo Marcucci [15], accademico d'onore dell'Accademia di San Luca. Nel saggio Marcucci conduce un'ampia analisi di pigmenti e leganti, valutandone accuratamente il valore cromatico,

la stabilità, la tossicità. Inoltre, inserisce anche delle osservazioni sulla pratica della pittura ad olio tenuta dagli artisti migliori della scuola fiorentina, veneziana e fiamminga avvalorandosi dell'aiuto di Pietro Palmaroli, restauratore di quadri antichi.

L'opera è suddivisa in due parti principali:

1. Il saggio chimico analitico
2. Osservazioni sopra la critica del dipingere ad olio

La prima parte è a sua volta divisa in 4 paragrafi principali:

1. Introduzione
2. *Dei colori minerali e fattizi, degli smalti ed altri prodotti di questo regno utili per la pittura,*
3. *Dei colori vegetabili fattizi, delle vernici ed altri prodotti di questo regno utili per la pittura;*
4. *Dei colori animali fattizi, delle colle ed altre preparazioni di questo regno utili per la pittura*

Il saggio inizia con la trattazione dei pigmenti utilizzati nell'arte: per la prima volta un chimico applica le sue conoscenze per definire in modo tecnico e scientifico i pigmenti utilizzati spiegando, attraverso le conoscenze che si avevano in quegli anni, i processi di sintesi dei pigmenti.

L'autore divide in pigmenti, fino allora noti, a seconda dei regni di appartenenza: il regno minerale, il regno animale e il regno vegetale.

Nella prima parte il saggio può essere definito come un ricettario dove l'autore riporta le giuste quantità e i determinati reagenti che devono essere utilizzati per avere un prodotto eccellente, indicandone anche i rischi laddove sono presenti elementi tossici.

Il Marcucci si sofferma maggiormente sui colori di origine minerale essendo i colori più utilizzati nella pittura in quanto più stabili; inoltre non si limita solo alla caratterizzazione chimica dei pigmenti ma dà una serie di accorgimenti per rimediare ai difetti degli inchiostri che con il tempo tendono a sbiadirsi, indica come riconoscere un azzurro oltremare con un falso e da altri consigli su come utilizzare i differenti pigmenti.

La prima parte termina con la descrizione dei diversi pennelli e dei diversi peli animali che li costituiscono.

Nella seconda parte del saggio Marcucci analizza la tecnica del dipingere ad olio prendendo come esempio i grandi artisti protagonisti di tre importanti scuole artistiche: la scuola fiorentina, la scuola veneziana e la scuola fiamminga.

Le note presenti in questa sezione vennero fatte da Pietro Palmaroli noto restauratore dell'Ottocento.

In questo prezioso trattato troviamo descritti pigmenti moderni come:

- ▶ il bianco di zinco;
- ▶ i composti del cobalto: Blu di Thénard (alluminato di Cobalto) e il verde di cobalto e zinco;
- ▶ il giallo di cromo, da poco scoperto;
- ▶ il verde di Scheele, di rame e arsenico

Studi effettuati sulle tavolozze degli artisti che operavano a cavallo tra l'Ottocento e il Novecento, hanno dimostrato che queste erano formate da venti principali pigmenti, dodici dei quali erano moderni: giallo limone (cromato di Bario), giallo di cromo, giallo di cadmio, arancio cromo, verde di Scheele, verde smeraldo, verde di Guignet, verde di cromo, azzurro ceruleo, blu di cobalto, oltremare artificiale e bianco di zinco [16].

Il bianco di zinco, messo in commercio nel 1834 dalla Windsor&Newton con il nome di bianco cinese, verrà sostituito con il Bianco di Titanio nel 1920. Il biossido di Titanio infatti, viste il suo alto indice di rifrazione, la sua non tossicità, la sua stabilità alla luce e all'umidità oltreché il suo essere chimicamente inerte ha fatto sì che esso sostituisse buona parte dei pigmenti bianchi in commercio [17].

Se da un lato l'innovazione tecnologica ha favorito nuove espressioni artistiche, come la pittura *en plein air* caratterizzata da una maggiore corposità delle pennellate ma soprattutto a una maggiore velocità di esecuzione,

dall'altro lato l'affermazione dei nuovi sistemi di confezionamento legante-pigmento, hanno comportato l'instaurarsi di molte problematiche soprattutto a livello conservativo [18].

Molti sono gli aspetti critici che sono nati a seguito di queste innovazioni:

- Le composizioni chimiche dei nuovi pigmenti sono raramente dichiarati dalle industrie;
- I materiali industriali (tele, preparazioni, pigmenti) sono spesso imperfetti, disomogenei e di bassa qualità;
- La macinatura industriale è dapprima grossolana, poi troppo fine da far perdere consistenza e brillantezza ai colori;
- I colori in tubetto sono premiscelati a leganti oleosi di tipo e qualità differenti;
- Per rendere migliori le proprietà visco-elastiche delle miscele vengono inseriti all'interno dei tubetti notevoli quantità di plasticizzanti, conservanti e cariche inerti che ne pregiudicano però purezza e stabilità.

-
- [1] *Alessandro Milesi pittore*, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)
- [2] ASAC: Inventario 8096
- [3] Gillian Osmond, Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings, *AICCM Bulletin*, Volume 33, Issue 1 (December 2012), pp. 20-29
- [4] M. Cescon, L. Giorgi, A. Girelli, *Relazione Laboratorio di restauro III: Alessandro Milesi*. AA2013/2014
- [5] Id., *La pittura veneta dell'Ottocento*, Milano 1967
- [6] Stringa N., Guglielmo Ciardi. Catalogo generale dei dipinti, Milano, Grafiche Antiga, 2007
- [7] Guglielmo Ciardi : M. e F. Pospisil, *Guglielmo Ciardi*, Firenze 1946;
- [8] D. Varagnolo, A. M. pittore veneziano, Venezia 1942
- [9] G. Perocco, *Pittori veneti dell'Ottocento*. A. M., Padova 1961
- [10] M. Piccolo, in *Ottocento veneto. Il trionfo del colore* (catal.), a cura di G. Pavanello - N. Stringa, Treviso 2004, pp.402
- [11] F. Millozzi, *L'ultima attività di Milesi*, Venezia 2008
- [12] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Atti del convegno, edifir, 2008, p.59
- [13] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Atti del convegno, edifir, 2008, p.70
- [14] Bonajuto Del Vecchio, *Sul modo di dipingere, di dorare, di verniciare, di stuccare, di tingere*, Venezia, tip. E lib. Andrea Santini, 1842, p.43
- [15] L. Marcucci, *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti, gli smalti e le vernici, colle note del sig. Palmaroli*, Roma, nella stamperia di Lino Contedini, 1813
- [16] Philip Ball, *COLORE, una biografia. Tra arte storia e chimica, la bellezza e i misteri del mondo del colore*, BUR 2007
- [17] N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Androver Gracia, *I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, il prato, 2010
- [18] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Atti del convegno, edifir, 2008, p.59

Capitolo 2: Metodologie di indagini non invasive *in situ* per lo studio di superfici pittoriche

2.1 introduzione

Le indagini diagnostiche nel campo dei beni culturali possono distinguersi in :

- Indagini non invasive
- Indagini invasive

Per analisi invasive si intendono quelle analisi che comportano un prelievo, anche se assai modesto di materiale. Questo tipo di metodologie possono essere o meno distruttive per il campione. Alcuni esempi di analisi invasive distruttive sono GC-MS (*Gas Cromatografia- Spettrometria di massa*) , AAS (*Spettrometria di Assorbimento Atomico*), AES (*Spettrometria di Emissione Atomica*); mentre quelle di tipo invasivo non distruttivo sono SEM (*Microscopio Elettronico a Scansione*) o TEM (*Microscopio Elettronico a Trasmissione*).

Le metodologie di tipo non invasivo sono quelle analisi in cui non si induce alcuna alterazione all'oggetto dell'analisi. Posso essere condotte sia sugli oggetti stessi o su campioni.

Notoriamente le analisi eseguite su microprelievi garantiscono informazioni più ricche rispetto a quelle desumibili da analisi spettroscopiche o microscopiche non invasive, eppure è l'uso congiunto di più metodi non invasivi, a fornire la più vasta gamma di dati significativi riducendo al minimo il numero di prelievi. Le tecniche non invasive, infatti, consentono di estendere a più punti dell'opera i risultati ottenuti in un numero limitato di punti di campionamento, garantendo così un'alta rappresentatività delle informazioni ottenute.[¹]

Le indagini non invasive possono essere distinte in:

- Tecniche di Imaging (RX, Riflettografia IR, UVF,UVR, Falso colore Riflesso)
- Tecniche Puntuali (XRF, ER-FTIR, NIR, Spettrometria Raman)

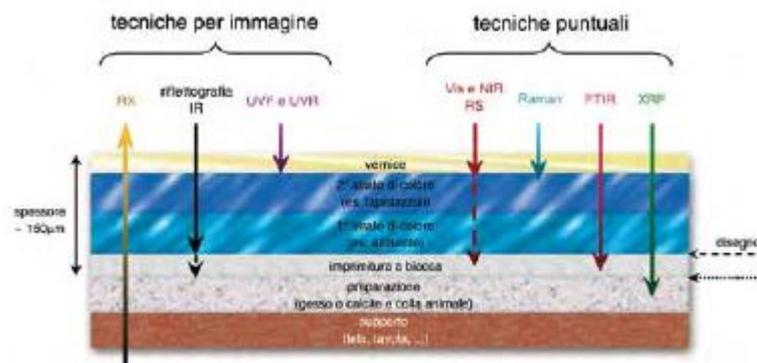


Figura 2.1 Schematizzazione del grado di penetrazione delle diverse radiazioni utilizzate nel campo dei beni culturali. Nell'immagine sono indicate anche le diverse informazioni che si possono ottenere. In Poldi, et al, *Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti*, Edizioni della Normale, Pisa, 2006 pag.23

2.2 La radiazione elettromagnetica

Tutte le metodologie diagnostiche di tipo fisico si basano su processi di interazione radiazione elettromagnetica-materia, è proprio grazie a questa interazione che si possono estrarre informazioni sulla natura chimica dei composti presenti e sulle caratteristiche fisiche delle superfici pittoriche.

Le onde elettromagnetiche sono onde costituite da un Campo elettrico (\vec{E}) e un Campo Magnetico (\vec{B}) che danno luogo a perturbazioni che si propagano lungo una direzione perpendicolare a entrambi.

Ogni onda elettromagnetica è caratterizzata da:

- Lunghezza d'onda (λ)
- Frequenza ($1/\lambda$)
- Ampiezza

Come riportato in figura 2.2 a seconda del valore della lunghezza d'onda si suddividono: Onde radio, Microonde, IR, Visibile (740-380 nm), Ultravioletto, Raggi X, Raggi γ

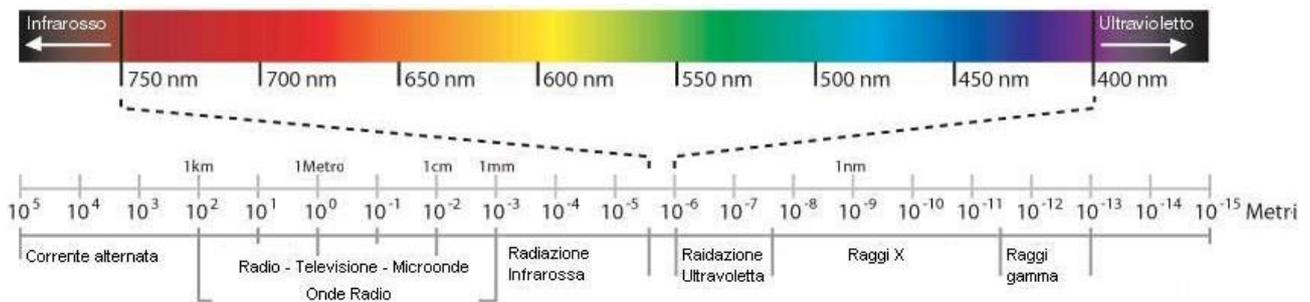


Figura 2.2 Spettro elettromagnetico in www.emaze.com

2.3 Metodologie di indagine utilizzate per lo studio delle opere di Alessandro Milesi

Le opere di Alessandro Milesi sono state analizzate con differenti metodologie di indagini non invasive. Tali tecniche si basano su principi fisici differenti che permettono di ottenere risposte differenti e complementari fornendo indicazioni circa la tecnica pittorica e i materiali utilizzati dall'artista.

Di seguito sono riportate le diverse tipologie di indagine utilizzate in questo studio :

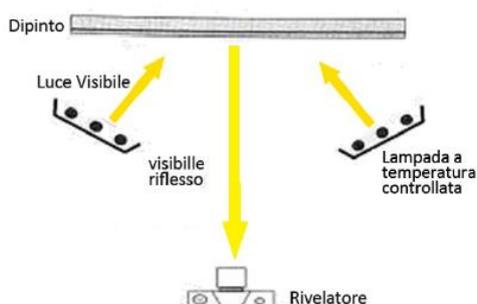
1. Fotografia in luce visibile (Luce diffusa, Luce radente, luce trasmessa)
2. Riflettografia IR
3. Riflettografia UV riflesso
4. Falso colore Riflesso
5. XRF (Fluorescenza Raggi X)
6. ER-FTIR (External Reflection Fourier Transform Infrared)
7. Spettrometria Raman
8. FLIM (Fluorescence Lifetime IMaging)
9. LIF (Laser-induced fluorescence)

2.3.1 Fotografia in luce visibile

La fotografia resta una fonte fondamentale per documentare lo stato conservativo di un oggetto di interesse storico-artistico.

I diversi metodi fotografici si differenziano in generale per ingrandimento (macrofotografia, microfotografia) e per collocazione della sorgente luminosa (riflessione o trasmissione).

Le riprese fotografiche, digitali o analogiche, sono indispensabili per documentare la tecnica esecutiva, lo stato di conservazione e le vari fasi di un intervento di restauro.



Nella fotografia a luce diffusa la fonte di illuminazione consiste in due lampade poste a 45° rispetto alla superficie dell'opera.(Figura 2.3)

Le lampade utilizzate devono avere una temperatura ben controllata e per avere una buona resa devono avere uno spettro di emissione in continuo; proprio per questo si preferiscono le lampade ad incandescenza piuttosto che quelle a fluorescenza.

Figura 2.3 Schema fotografia in luce visibile in A. Aldrovandi, M. Picollo, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, il prato, 2007

Per fotografia in luce radente si intende, invece, una tecnica in cui si adopera un fascio luminoso parallelo alla superficie dell'opera da studiare o comunque con un angolo di incidenza della radiazione non superiore a 10° rispetto alla superficie. Questo tipo di ripresa permette di mettere in evidenza il *ductus* pittorico dell'artista, sollevamenti e imperfezioni della pellicola pittorica o deformazioni del supporto.

La transilluminazione, o fotografia retrodiffusa, consiste in una fotografia scattata in trasparenza, collocando l'opera tra l'apparecchio fotografico e la sorgente; l'opera è quindi illuminata dal retro.

Questa tipologia di ripresa ti permette di osservare i diversi spessori della superficie pittorica, la presenza di preparazioni o informazioni sullo stato del supporto (lacerazioni, fenditure, cuciture).[2]

La documentazione fotografica è stata effettuata utilizzando una macchina fotografica Nikon D90 con obiettivo 18-105 mm, senza utilizzo del flash. Come sorgente luminosa sono state utilizzate lampade a fluorescenza a 5000 K, con una potenza di 24 W in dotazione con il portalampe.

2.3.2 Riflettografia IR (IRR)

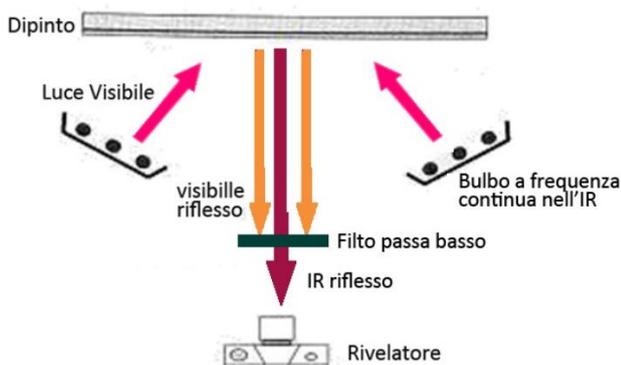
La riflettografia IR è una metodologia di imaging che, grazie alla trasparenza degli strati pittorici alla radiazione dell'infrarosso vicino, consente di visualizzare gli strati sottostanti. Tale metodologia permette di osservare eventuali disegni preparatori o pentimenti. Molti pigmenti utilizzati in campo artistico però sono trasparenti alla radiazione IR tra i più utilizzati vi è la sanguigna (pastello da disegno, utilizzato soprattutto durante il Rinascimento, costituito da emetite e ocre rosse).

La riflettografia IR si basa sulla raccolta della radiazione NIR (0,75-3 µm) riemessa da una superficie come quella di un dipinto opportunamente illuminata.

Per ottenere una buona immagine, le lampade utilizzate come sorgente devono avere una buona componente IR.

La trasparenza di alcuni strati pittorici è spiegata dalla teoria di propagazione della luce. In un mezzo idealmente trasparente e omogeneo (come il legante), che contiene particelle materiali disperse (i pigmenti) otticamente poco assorbenti e di dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione incidente, l'attenuazione del fascio di radiazione è dovuta in prevalenza alla diffusione (scattering) della luce, ossia alla dispersione della radiazione in direzione diversa da quella del raggio incidente. Fenomeno che diminuisce con l'aumentare della lunghezza d'onda, facendo una propagazione in avanti, verso gli strati sottostanti. Nel vicino infrarosso, infatti,

l'assorbimento dovuto ai composti chimici dei pigmenti tradizionalmente operati in pittura è in genere piccolo, e la diffusione da parte delle particelle di pigmento disperse nel legante è meno efficace che per le lunghezze d'onda del visibile. Quindi nello strato di colore, aumentando la lunghezza d'onda IR, diminuisce l'opacità dello strato e la radiazione IR impiegata può superare la pittura giungendo fino alla preparazione del dipinto venendone riflessa e potendo tornare indietro. In tal modo il disegno preparatorio o altri particolari nascosti sono rivelati con opportune strumentazioni sensibili alla radiazione IR grazie al contrasto che si produce tra i materiali- inchiostri o pigmenti più o meno assorbenti- e la preparazione generalmente chiara- più o meno riflettente. La trasparenza degli strati pittorici dipende, oltre che dallo spessore dello strato preparatorio, dal tipo di pigmento o pigmenti che lo costituiscono, dalla granulometria e dalla concentrazione e tipo di legante.[3] Le acquisizioni in IR possono essere fatte impiegando pellicole fotografiche, macchine fotografiche digitali o scanner (la riflettografia IR ottenuta con apparecchiatura scanner consente di raggiungere un livello più profondo riuscendo ad arrivare a 2µm). In figura 2.4 è riportato uno schema della strumentazione necessaria per effettuare tale analisi.



Le sorgenti luminose vengono messe a 30° rispetto la superficie del dipinto; ed è molto importante che queste si trovino ad una distanza non troppo ravvicinata in quanto la radiazione IR è una radiazione che apporta calore e potrebbe innescare fenomeni di alterazione interagendo con la materia dell'opera d'arte.

Dall'immagine si può osservare che viene utilizzato anche un *filtro passa basso* che permette di schermare la radiazione visibile riflessa.

Figura 2.4 Schema Riflettografia IR in A. Aldrovandi, M. Piccolo, Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti, il prato, 2007

Nel campo dei Beni culturali questa è una delle tecniche più utilizzate esempi celebri sono gli studi effettuati sul *Lo sposalizio della Vergine* di Raffaello (Milano, Pinacoteca di Brera)[4]. Grazie questa analisi è stato possibile confrontare il disegno soggiacente con la produzione su carta dell'artista; o gli studi effettuati sulla tela di Picasso il *Vecchio chitarrista cieco* (The Art Institute of Chicago).

L'opera dell'artista spagnolo, iniziato nel 1903 a Barcellona e terminato nel 1904 a Parigi, è una delle opere più significative del "periodo Blu". L'opera ritrae un vecchio cieco ripiegato a suonare la sua chitarra ma dall'analisi IRR si è potuto osservare il disegno sottostante che raffigura, invece, una donna. [5]

La documentazione fotografica è stata effettuata utilizzando una Nikon D90 con obiettivo 18-105mm, senza utilizzo del flash e applicando diversi filtri passa basso (760-850-1000 nm). Come sorgente luminosa sono state utilizzate lampade Infrarossi Philips 100W 230V R95 E27.

2.3.3 Infrarosso Falso Colore (IRC)

Questa metodologia di imaging, grazie alla diversa risposta che i pigmenti hanno in infrarosso in falso colore rispetto al visibile, permette, in seguito all'elaborazione grafica per mezzo di opportuni software, in alcuni casi, il riconoscimento di pigmenti presenti negli strati pittorici.

L'infrarosso falso colore si basa sull'abbinamento in un'unica immagine del segnale di una banda dell'infrarosso con quello di alcune bande dello spettro visibile, attribuendo così colori differenti da quelli abituali.

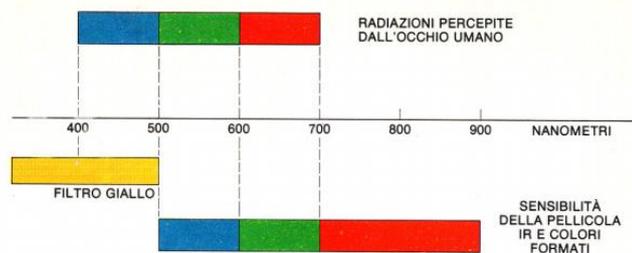


Figura 2.5 Schema dello slittamento dei canali per elaborazione di immagini in falso riflesso in www.riflettografia.it

Questo sfasamento dei colori (Figura 2.5), in cui i colori dell'immagine perdono la corrispondenza con quelli reali- da cui il nome "falso colore"- consente di leggere come colore rosso l'informazione IR e di avere un'immagine marcatamente differente sotto il profilo cromatica da quella reale, pur conservando l'informazione di parte della radiazione visibile. Pigmenti che l'occhio non riesce a distinguere diversi possono essere distinti con l'IRC.

La distinguibilità si basa sulla differente riflettanza nel visibile e nel NIR: pigmenti aventi curve di riflettanza diffusa diverse riflettono nelle diverse bande in cui l'IRC opera quantità differenti di radiazione, col risultato che la somma delle componenti rossa, verde e blu ottenute dalla ripresa in falso colore risulta con colori differenti per i vari pigmenti. Più è simile la curva di riflettanza, più è difficile distinguere, con questa tecnica, alcuni pigmenti gialli o rossi mentre pigmenti verdi e azzurri presentano colorazione sovente diverse in IRC, soprattutto rispetto ai pigmenti moderni otto-novecenteschi.[6]

E' quindi impossibile distinguere e caratterizzare con questa tecnica pigmenti bianchi o neri; inoltre questa non da alcuna informazione quando il colore è frutto della miscela di più pigmenti.

Questa tecnica si è rivelata molto utile nell'individuazione di pigmenti non originali nell'opera *Madonna con il Bambino e coro di perugini* di Andrea Mantegna conservata nella Pinacoteca di Brera.[7]

2.3.4 Fluorescenza ultravioletta (UVF)

Le analisi in fluorescenza ultravioletta (UVF) consistono nello studio della risposta che si ottiene osservando nel visibile superfici illuminate con la radiazione ultravioletta di tipo UVA.

L'ultravioletto vicino (320-400nm), cosiddetto UVA, gode delle proprietà di indurre fenomeni di fluorescenza visibile in molti materiali organici e non organici.

Con il termine fluorescenza si intende la proprietà che possiedono alcuni corpi irraggiati con radiazione UV di emettere radiazione di energia minore, e quindi con lunghezza d'onda maggiore, specificatamente nella banda del visibile; la radiazione UV eccita quindi gli elettroni più esterni degli atomi o delle molecole che costituiscono l'oggetto in esame che poi diseccitandosi emettono nel visibile.

La strumentazione per l'analisi UVF consiste in una lampada di Wood, in genere a tubo, in un filtro che tagli la componente UV fino a 400 nm e in una apparecchiatura fotografica.

Per l'esito ottimale dell'analisi è importante che la componente visibile sia unicamente quella emessa dalla superficie in esame, quindi la sorgente deve essere strettamente emittente nell'UV, senza che esista alcuna

componente visibile, tanto che è indispensabile operare in oscurità totale e filtrare l'eventuale emissione visibile della lampada.[8]

Questa metodologia di indagine non invasiva permette di individuare integrazioni e ridipinture realizzate con pigmenti o leganti differenti in epoche differenti, in quanto l'intensità di fluorescenza in genere cresce con l'invecchiamento, quindi materiali recenti presentano fluorescenza minore (si presentano più scuri) rispetto ai materiali più antichi.[9]

La risposta in fluorescenza di molti pigmenti è condizionata dal tipo di legante e dal suo invecchiamento, oltre che dalla fluorescenza della vernice sovrastante.

Questa tecnica è molto importante in fase di restauro per osservare lo strato di vernice sovrastante.

Non è una tecnica particolarmente utile nella caratterizzazione dei singoli pigmenti ma è assai utile per la discriminazione della presenza di materiali diversi nello strato pittorico superficiale o ritocchi, rimozioni e integrazioni mimetiche.

La riflettografia UV è stata molto utile sia per l'individuazione delle lacche rosa utilizzate da Giuseppe Pellizza da Volpedo nell'opera *il Quarto Stato* (Milano, Galleria d'arte moderna, Museo dell'Ottocento, Villa Belgiojoso Bonaparte)[10] sia durante l'intervento di pulitura della Decollazione di San Giovanni Battista del Caravaggio. Tramite riflettografia UV, infatti, è stato possibile osservare lo strato di vernice antica rimossa in alcune aree del dipinto già in un precedente restauro.

Le riflettografie UV, sono state effettuate utilizzando come apparecchio fotografico una Nikon, come sorgenti luminose sono state utilizzate due lampade UV ($\lambda_{\text{exc}} \approx 365 \text{ nm}$) poste a una distanza di circa un metro dalla superficie del dipinto, con un irraggiamento di $200 \mu\text{W cm}^{-2}$. Non potendo lavorare in condizioni di completo buio, per eliminare ulteriormente la componente visibile, sono stati utilizzati degli appositi filtri.[11]

2.3.5 Fluorescenza Raggi X (XRF)

La tecnica di Fluorescenza raggi X è un'analisi elementare di tipo non invasivo, che permette di determinare gli elementi chimici di numero atomico superiore all'alluminio ($Z < 13$).

La tecnica si basa sugli effetti dell'interazione dei raggi X con la materia. Quando un fascio di raggi X colpisce la superficie di un campione, o dell'opera stessa, i raggi X possono essere assorbiti o diffusi attraverso la materia.

Il processo nel quale un fotone X, di energia compresa tra qualche KeV e qualche decina di KeV, è assorbito dall'atomo con il trasferimento di tutta la sua energia a un elettrone delle orbite più interne è detto effetto fotoelettrico. Tale elettrone viene espulso dalla sua orbita lasciando l'atomo in uno stato eccitato, quindi instabile. Il successivo processo di diseccitazione, mirante a rendere l'atomo nuovamente stabile, consiste nel rimpiazzo dell'elettrone perduto delle orbite più esterne accompagnato dall'emissione di raggi X caratteristici. I livelli energetici delle orbite degli atomi prendono nomi differenti: K, L, M, N, O.[12]

I livelli energetici K sono quelli relativi agli orbitali più interni, ossia più vicini al nucleo.

A seconda del livello energetico da cui l'elettrone viene espulso avremo emissione di fluorescenza della serie delle K o L.

Dal momento che ogni elemento chimico presenta livelli elettronici a energie anche se minimamente differenti, l'energia dei RX di fluorescenza risulta caratteristica di ogni singolo elemento, garantendone la possibilità di identificazione univoca.

Lo strumento è composto da quattro principali unità funzionali: sorgente eccitatrice, sistema di posizionamento, rivelatore e un pc.

La sorgente eccitatrice può essere una sorgente radioisotopica emittente fotoni di opportuna energia o un piccolo tubo radiogeno alimentato con una tensione sufficiente ad indurre la fluorescenza X negli elementi costituenti il manufatto.

L'XRF è un'indagine non distruttiva che può essere effettuata in situ ed è di rapida esecuzione.

I limiti legati alla tecnica sono dovuti all'impossibilità di rilevare elementi chimici con numero atomico basso, quindi tutti i composti organici o materiali costituiti da elementi leggeri.

Inoltre, la determinazione dei singoli elementi non permette la caratterizzazione di pigmenti, ad esempio dall'analisi XRF non è possibile distinguere un Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) da un verde di cromo opaco (Cr_2O_3), in quanto i due pigmenti sono entrambi verdi e entrambi costituiti dall'unico elemento che questo strumento può rilevare ossia il Cromo.

Un altro limite riguarda il potere penetrante della radiazione X, nonostante questo fenomeno non sia molto penetrante, non è possibile capire se l'elemento individuato faccia parte dello strato superficiale o di uno o più strati sovrapposti.

Da anni la fluorescenza a Raggi X è stata utilizzata per studio di dipinti. Relativamente a pitture moderne e contemporanee questa tecnica è stata indispensabile nell'identificazione di alcuni pigmenti della tavolozza di Burri: nello studio svolto dal gruppo di ricerca di Perugia (Rosi, Miliani), l'utilizzo di tale tecnica ha permesso l'individuazione del Vermiglione (HgS) e del rosso di cadmio ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$) in diverse opere dell'artista quali *Nero* (1948), *SZ1* (1949), *Rosso* (1950), *Gobbo* (1952) e *Rosso Gobbo* (1952). [13]

Inoltre, l'utilizzo di questa tecnica ha permesso di ottenere informazioni significative durante lo studio di tre dipinti contemporanei, datati tra 1920 e 1960, conservati presso alla Galleria internazionale di Arte Moderna-Ca' Pesaro di Venezia [14]. Tramite l'analisi elementare XRF è stato possibile caratterizzare i pigmenti gialli e presenti nelle tre opere: giallo di Cromo (PbCrO_4), giallo di Napoli ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$) e giallo di Cadmio ($\text{CdS} + \text{ZnO}$). Lo studio effettuato sulle opere di Campigli, Masi e Gomas conservate a Venezia inoltre, è molto importante in quanto sottolinea come uno approccio multianalitico, basato sull'utilizzo di metodologie complementari di tipo non invasivo, permette di ottenere moltissime informazioni sui materiali utilizzati dagli artisti.

Le analisi sono state effettuate utilizzando uno strumento per l'analisi XRF portatile modello Elio Device SN 181 prodotto da XGLab, spin-off del Politecnico di Milano. Lo strumento è costituito da un rivelatore a Raggi X al Silicio di ampia superficie (25 mm^2) con una risoluzione energetica inferiore a 135 eV alla soglia $K\alpha$ del Mn (pari a 5.890 eV). Il rivelatore è accoppiato ad un generatore di raggi X con target di Rh al quale può essere applicata una tensione fino a 50 kV con una corrente massima pari a 200 μA . Il campo di analisi dello strumento si estende tra 1 e 40 keV e permette la rivelazione degli elementi a partire dal Sodio ($Z=11$) fino all'Uranio ($Z=92$).

Elio è anche dotato di due laser di puntamento (assiale e focale) che rendono semplice e veloce la parte di focalizzazione del fascio e di identificazione del punto di analisi. Una fotocamera con microscopio integrato che può ingrandire fino a $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ ed una videocamera esterna per la visualizzazione di immagini di grandi dimensioni che permettono di acquisire immagini della zona del campionamento analizzata durante le misure.

Per quanto riguarda l'analisi qualitativa e semi-quantitativa degli spettri XRF acquisiti è stato utilizzato un software in dotazione con Elio che permette l'identificazione automatica dei principali picchi [15].

2.3.6 Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa è una metodologia di analisi che permette l'identificazione di ampie classi di composti organici e inorganici.

Questa metodologia opera in regioni spettrali in cui le radiazioni IR provocano vibrazioni molecolari più o meno intense.

La radiazione infrarossa può essere divisa in tre regioni:

- Vicino infrarosso (NIR) 14.000-4.000 cm^{-1}
- Medio infrarosso (IR o MID-IR) 4.000-200 cm^{-1}
- Lontano infrarosso (FIR) 200-10 cm^{-1}

Radiazioni di lunghezza d'onda compresa tra 2,5 e 25 μm (FIR e MIR) producono infatti vibrazioni che riguardano i legami molecolari. La radiazione in questa regione è comunemente riferita tramite il suo numero d'onda ($\bar{\nu}$) ossia il numero di onde per centimetro. Esso è espresso come:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda(\text{cm}) = 10^{-2}(\text{m} \cdot \text{cm}^{-1}) / \lambda(\text{m})$$

Il numero d'onda è direttamente proporzionale all'energia; più alto è il numero d'onda maggiore è l'energia della radiazione. I moti vibrazionali più semplici sono moti di stiramento del legame chimico (*stretching*) e di piegamento dell'angolo di legame (*bending*).

Lo stiramento consiste in una variazione periodica della distanza interatomica e può essere:

- simmetrico se i due atomi si avvicinano o allontanano contemporaneamente ;
- asimmetrico nel caso contrario.

La deformazione può essere in maniera simmetrica o asimmetrica e può avvenire o lungo il piano su cui giace l'angolo di legame o fuori da tale piano.

Le deformazioni, quindi, possono essere distinte in:

- deformazione simmetrica nel piano detta scissoring (apertura e chiusura di una forbice);
- deformazione asimmetrica è chiamata rocking (oscillazione);
- deformazione simmetrica fuori dal piano è detta twisting (torsione)
- deformazione asimmetrica fuori dal piano è chiamata wagging (agitamento)

I diversi tipi di legame vibrano entro intervalli ristretti e ben note di frequenze, proprio per questo motivo, tale tecnica permette l'individuazione dei diversi legami chimici presenti in una molecola e quindi determinarne la struttura.

La regione compresa fra 1500 e 4000 cm^{-1} è quella che permette l'identificazione dei gruppi funzionali, mentre quella tra 700-1500 cm^{-1} è la regione delle impronte digitali (fingerprint) in cui molecole simili presentano differenze che contribuiscono al riconoscimento.

Lo spettro infrarosso si presenta come una sequenza di bande di assorbimento (assorbanza %) o in trasmissione (trasmittanza %) registrate in funzione della lunghezza d'onda λ (μm) o del numero d'onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}).

Questo tipo di analisi consiste quindi nello studio di spettri infrarossi in riflessione o in trasmissione prodotti da campioni solidi, liquidi o in polvere. Gli spettri ottenuti devono essere confrontati con spettri di sostanze note.

Nel campo dei beni culturali la spettroscopia infrarossa più utilizzata è la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR).

La FT-IR viene realizzata sfruttando un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. L'interferometro usato nei primi spettrometri FTIR fu quello di Michelson ed esso resta ancora la parte principale di molti strumenti attualmente in uso.

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è una potente tecnica per l'analisi di gruppi funzionali e molecole di composti organici e inorganici, nel campo dei beni culturali ha permesso l'identificazione di pigmenti, fillers, leganti, vernici, prodotti di degrado [16].

Il suo largo uso è dovuto anche alla rapidità di risposta dello strumento, e al grande numero di informazioni che una singola analisi può dare.

Limite di questa tecnica però resta l'invasività: per effettuare un'analisi FTIR si deve avere, anche se di dimensioni modeste, un campione.

Per ovviare a tale problematica negli ultimi anni è stato sviluppato uno strumento che sfrutta le potenzialità della Trasformata di Fourier con il vantaggio di avere così uno strumento portatile che permette l'analisi in situ senza ricorrere al campionamento.

La strumentazione portatile offre la stessa informazione di un FTIR-ATR ma a causa della diversa geometria dello strumento stesso lo spettro si presenta leggermente diverso.

Gli spettri ottenuti con tale strumento sono in riflettanza ciò significa che il rivelatore misura l'intensità della radiazione riflessa in relazione all'intensità della radiazione incidente.

La forma delle bande spettrali, e le eventuali distorsioni, dipenderanno quindi dalla morfologia della superficie e dall'indice di rifrazione del materiale oggetto di studio.

Quando la luce colpisce la superficie di un materiale essa può essere direttamente riflessa dalla superficie, senza interagire con il campione, o può penetrare all'interno del Bulk del materiale ed essere assorbita, riflessa, rifratta o subire fenomeni di scattering prima di raggiungere nuovamente la superficie e essere riemessa come raggio di riflessione.

Questi due tipi di riflessione sono conosciuti rispettivamente come riflessione superficiale (R_s) e volume di riflessione (R_v).

La riflessione superficiale, nota come riflessione speculare, è regolata dalla Legge di Fresnel in cui è esplicitata la dipendenza dall'indice di assorbimento (k) e l'indice di rifrazione (n) nel seguente modo:

$$R_s = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Nel caso della riflessione speculare si possono osservare due tipi di distorsioni spettrale:

1. a derivata: sono osservabili bande ad andamento a derivata per campioni con $k < 1$ (buona parte delle molecole organiche)
2. invertite o reststrahlen [17]: per tutte quelle sostanze che hanno un $k \gg 1$ (la maggior parte dei sali inorganici)

Per correggere queste distorsioni, che rendono l'interpretazione dello spettro più complicata, viene utilizzato l'algoritmo di Kramers-Kronig (KK) che tiene conto degli indici di rifrazione e di assorbimento dei materiali coinvolti [18].

Il volume riflesso, chiamato anche riflessione diffusa, essendo originato dai processi di assorbimento, dà gli stessi spettri che si hanno quando si lavora in trasmissione.

La riflessione diffusa è regolata dalla Legge di Kubelka-Munk che è strettamente correlata al coefficiente di assorbimento (K) e il coefficiente di scattering (s)

$$f(R_\infty) = K/s$$

Nella maggior parte dei casi reali si è in presenza di superfici che presentano una certa rugosità e quindi si dovrà tener conto del fenomeno di scattering superficiale (il raggio incidente verrà riflesso con un angolo diverso da

quello del raggio incidente e poi diffuso in molte direzioni casuali). Inoltre, essendo un sistema reale caratterizzato da una miscela di prodotti di diversa natura, si dovrà tener presente anche lo scattering dovuto ai diversi materiali [19].

L'utilizzo di questa metodologia d'indagine è stata molto utile durante il recente restauro della *Madonna del Cardellino* di Raffaello (1506 ca, Galleria degli Uffizi, Firenze)[20].

I conservatori posero il problema di distinguere i materiali di restauro, effettuato 40 anni dopo la sua creazione dal pittore Ridolfo del Ghirlandaio, e le ridipinture moderne. Tramite l'utilizzo di questa tecnica si è potuto osservare che i pigmenti utilizzati durante il restauro erano gli stessi utilizzati da Raffaello (Lapislazzuli sopra uno strato di Azzurrite), mentre le altre ridipinture erano sicuramente di età moderna in quanto sono stati individuati pigmenti quali Blu di Prussia e Ultramarino artificiale, pigmenti utilizzati a partire dal 1724 per quanto riguarda il blu di Prussia e intorno al 1827 per l'oltremare artificiale [21].

Parlando di pitture moderne questa tecnica, oltre all'identificazione di pigmenti, permette anche l'individuazione dei leganti utilizzati; in particolar modo si è rivelata molto utile per la caratterizzazione dei leganti utilizzati da Burri tra il 1948 e 1975.

Lo studio delle sue opere per mezzo del ER-FTIR ha permesso di comprendere lo stile e la tecnica di Burri: tramite queste analisi infatti si sono potuti caratterizzare i diversi leganti utilizzati (PVA, leganti proteici) e le diverse miscele, composte da resine sintetiche e leganti naturali, utilizzate dallo stesso per ottenere morfologie e effetti ottici differenti [22].

Di notevole interesse sono le analisi effettuate sulle opere conservate presso la Galleria Internazionale di Arte Moderna di Venezia Ca' Pesaro (Izzo et al.) [23]. Nello studio dei pigmenti gialli utilizzati, le misure ER-FTIR sono state di fondamentale importanza per l'identificazione del legante pittorico.

Lo strumento utilizzato per analizzare le opere di Alessandro Milesi è uno spettrometro FT-IR Bruker ALFA [24] portatile dotato di videocamera e di un distanziatore di 15mm (distanza che coincide con il punto di focalizzazione del laser). Tale distanziatore permette inoltre che lo strumento possa essere direttamente appoggiato sull'opera da analizzare in modo tale che la superficie di quest'ultima sia ad esso parallela e perpendicolare alla radiazione infrarossa.

Prima di eseguire l'analisi deve effettuare il background appoggiando sul distanziatore uno standard di riflettanza speculare (uno specchio d'oro) che mantiene costante la riflettanza in tutta la regione dello spettro indagata. Al momento dell'analisi il raggio della radiazione IR, generato dalla sorgente (MIR(SRC=101)), viene focalizzato sull'area da analizzare attraverso un sistema di specchi che consente di regolare il diametro del fascio laser tra i 3 e i 5 mm. Sempre attraverso un sistema di specchi la radiazione riflessa viene inviata al detector (nel nostro caso RT-DLaTGS-A Room Temperature Deuterated L-alanine-deped Tryglycine Sulfate). L'intero processo di analisi viene controllato per mezzo di un software di acquisizione, e successiva elaborazione, dati chiamato OPUS[25].

2.3.7 Spettrometria Raman

La spettrometria Raman è una tecnica di indagine molecolare che rende possibile l'individuazione di classi di composti organici e inorganici. Questa metodologia di indagine permette di effettuare misure superficiali *in situ* senza effettuare nessun prelievo.

È una tecnica molto utilizzata nel campo dei beni culturali in quanto essa può fornire informazioni sulla composizione molecolare, i legami, l'ambiente chimico, la fase e la struttura cristallina dei campioni in esame [26].

L'effetto Raman, che prende il nome dal fisico indiano che nel 1928 lo scoprì e per il quale ottenne il premio Nobel per la fisica, si basa sul fenomeno di riemissione radiativa che segue una collisione anelastica della radiazione elettromagnetica sul campione.

Quando la luce investe un oggetto, a in seguito all'urto, può cedere parte della propria energia provocando così delle oscillazioni del reticolo [27]. A seconda delle valore della frequenza riemessa potremmo assistere a tre fenomeni differenti:

1. quando $E_{\text{INCIDENTE}} = E_{\text{RIEMESSA}}$ si avrà una diffusione di Rayleigh (urti elastici)
2. quando $E_{\text{INCIDENTE}} > E_{\text{RIEMESSA}}$ si avranno righe Stokes (urti anelastici)
3. quando $E_{\text{INCIDENTE}} < E_{\text{RIEMESSA}}$ si avranno righe anti-stokes (urti anelastici)

A temperatura ambiente, il livello vibrazionale fondamentale è più popolato, quindi le linee Stokes sono più intense delle anti-Stokes. Inoltre, le linee Stokes e quelle anti-Stokes sono simmetriche rispetto alla linea Rayleigh.

Le differenze di energia, essendo quantizzate, corrispondono alle differenze di energia tra i livelli vibrazionali e rotazionali delle molecole; proprio per questo motivo tramite questa analisi è possibile riconoscere il materiale in esame.

Gli strumenti misurano la radiazione diffusa Raman e calcolano ogni differenza $\Delta\nu$ (chiamata Raman Shift) tra la frequenza incidente e la frequenza Raman prodotta:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{inc}} - \nu_{\text{Raman}}$$

Affinché si abbia l'effetto Raman il campione può essere irraggiato con una radiazione di lunghezza d'onda del visibile o del vicino infrarosso, ma a causa della piccola frazione di emissione Raman ($1/10^9$ fotoni riemessi), è necessario l'uso di una sorgente di luce intensa, motivo per cui si impiega una sorgente laser monocromatica, coerente, collimata e focalizzata. Inoltre, per minimizzare qualsiasi interferenza dovuta alla diffusione di Rayleigh, che essendo più intense delle righe Raman tenderebbero a coprire il segnale, è necessaria un'ottica di alta qualità.

L'interpretazione degli spettri Raman, come nel caso degli spettri FTIR, viene effettuata tramite il confronto con una banca dati dove sono riportati i valori degli shift individuati [28]. A volte, in presenza di alcuni composti, il segnale Raman viene coperto dall'emissione di radiazione dovuta al fenomeno della fluorescenza. Gli shift in frequenza osservati in spettroscopia Raman non corrispondono sempre alle bande di assorbimento della spettroscopia a Infrarosso. Infatti per avere bande Raman i legami chimici devono essere polarizzabili mentre per avere bande IR le molecole devono avere un cambiamento di dipolo.

Uno spettrometro Raman è generalmente costituito da quattro componenti principali: un laser, un sistema di campionamento, uno spettrometro con opportuno rivelatore e un sistema di gestione e elaborazione dati.

L'analisi Raman è quindi una delle tecniche migliori utilizzate nel campo dei beni culturali in quanto permette l'identificazione di pigmenti di natura organica e inorganica, la presenza di polimorfi oltre che l'identificazione di alcune alterazioni chimiche dovute a deterioramento.

Tale tecnica inoltre, permette di effettuare misure con un'alta risoluzione spaziale (dell'ordine dei micron), e l'acqua e il vetro non causano interferenze, come nel caso della spettrometria FTIR.

La spettroscopia Raman e la spettroscopia IR vengono spesso confrontate in quanto sono due tecniche complementari ampiamente utilizzate nel campo dei beni culturali.

Dal confronto delle due si può subito osservare che i fenomeni che sono alla base delle tecniche sono diversi: assorbimento selettivo di radiazioni che provocano transizioni energetiche nell'IR e diffusione anelastica della luce nel Raman. Inoltre nell'IR l'energia assorbita provoca cambiamenti nel momento di dipolo di una molecola, mentre nel Raman è richiesto un cambiamento della sua polarizzabilità, proprietà legata alla possibilità di distorsione della nuvola elettronica. In conseguenza di ciò, alcuni modi di vibrazione sono attivi nell'IR e non nel Raman e viceversa.

Su dipinti contemporanei l'utilizzo di questa tecnica d'indagine non invasiva è risultata molto utile, ad esempio, per la caratterizzazione di pigmenti bianchi utilizzati da Burri [29]. Le opere dell'artista sono state analizzate con diverse tecniche non invasive quali MID-FTIR, XRF e spettroscopia Raman. L'analisi XRF di alcuni bianchi aveva identificato la presenza del Titanio e quindi la successiva deduzione dell'utilizzo del biossido di titanio (Bianco di Titanio) come pigmento. Come è ben noto, il biossido di titanio in natura è presente in tre forme cristalline diverse: rutilio, anatasio e brookite. Le tre forme polimorfe possono essere identificate tramite la Spettrometria Raman; infatti nell'opera *Bianco e Nero* (1971) è stato identificato il Rutilio, mentre nell'opera *Combustione Legno* (1956) oltre al Rutilio è stato rivelata anche la presenza dell'Anatasio.

Altro caso molto interessante ha riguardato l'opera di uno dei maggiori pittori olandesi della fine del 1600: Vermeer. Intorno al 1940 esplose un caso riguardante la vendita sul mercato dell'arte di alcune opere che il falsario Han van Meegeren aveva realizzato. In seguito a tale scandalo, all'ora direttore del museo Rijksmuseum di Amsterdam, De Vries, aveva accusato che l'opera "*la ragazza alla spinetta*", oggi conservata a Las Vegas nella Art Gallery of Wynn, fosse un falso [30].

Tramite la tecnica Raman si sono potute accertare l'autenticità in quanto tale tecnica ha permesso di identificare alcuni pigmenti appartenenti alla tavolozza di Vermeer e l'assenza di pigmenti moderni. In particolare l'analisi ha permesso di individuare, nel drappo giallo della donna, il giallo di piombo e stagno, pigmento in uso solo fino al 1700, inoltre è stata rivelata la presenza del Lapislazzuli, pigmento molto raro e molto costoso [31].

Per lo studio delle opere di Milesi è stato utilizzato un Spettrometro Raman costruito nei laboratori del Politecnico di Milano. Di seguito vengono riportate le specifiche tecniche di tale strumento [32].

Principio di funzionamento

Lo strumento Scanner Raman Remoto uno spettrometro Raman mapping in grado di lavorare ad una distanza di lavoro pari a 30 cm dalla zona d'interesse. In tale dispositivo il fascio laser di eccitazione del segnale può essere inoltre movimentato tramite una testa di scansione. La progettazione dello spettrometro RRS è stata indirizzata verso la costruzione di uno strumento operabile *in situ*, in grado di eseguire analisi non invasive e senza contatto di una superficie di alcuni centimetri quadrati. Per questo motivo è stato progettato uno specifico sistema ottico in modo da garantire una distanza di lavoro di circa 30 centimetri. La capacità di eseguire una mappatura Raman all'interno di un'area di circa $9 \times 9 \text{ cm}^2$ è ottenuta grazie al sistema ottico appena citato e ad una coppia di specchi galvanometrici che deflettono il fascio sulla superficie d'indagine. Per una migliore descrizione dello strumento è utile dividere la sua analisi nelle tre unità principali che lo compongono:

1. Testa di scansione / Micro-probe
2. Unità di eccitazione e rivelazione
3. Controllo remoto da PC

Testa di scansione (Remote probe)

La testa di scansione lavora in configurazione di backscattering ovvero provvede all'invio della radiazione laser e alla successiva raccolta della radiazione Raman diffusa.

La luce laser che esce da una fibra ottica di eccitazione viene poi riflessa da uno specchio dicroico (dichroic beam splitter) e diretta verso due specchi galvanometrici (Galvanometric mirrors) i quali provvedono alla deflessione del fascio necessaria per il sistema a scansione. La messa a fuoco del raggio laser in uscita dai galvo è ottenuta tramite un sistema ottico costituito da quattro lenti con un rivestimento anti-riflesso. Lo stesso sistema provvede anche alla raccolta del segnale: il cammino ottico della radiazione Raman segue lo stesso percorso di eccitazione, all'interno del sistema ottico fino agli specchi galvanometrici. I due cammini vengono successivamente separati dallo specchio dicroico, posto a 45° rispetto alla direzione di propagazione della luce, il quale riflette in direzione perpendicolare la radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda pari a 785 nm, mentre le componenti spettrali maggiori di 785 nm vi passano attraverso. In questo modo, la luce retro-diffusa dal campione viene separata in lunghezza d'onda prima di essere raccolta, la componente di scattering elastica è ulteriormente abbattuta da un filtro passa alto, mentre la componente Stokes dello scattering Raman è accoppiata tramite un collimatore nella fibra di raccolta.

Tale testa di scansione remota è caratterizzata da una distanza di lavoro pari a 30 cm, una risoluzione spaziale di 500 μm ed una risoluzione spettrale (che varia a seconda della fibra raccolta usata) di circa 20-25 cm^{-1} . Con questa probe la densità di potenza ottica sul campione può essere settata nell'intervallo 15 – 55 W/cm^2 .

Micro probe

In parallelo è stata sviluppata una tipica micro-probe Raman che lavora anch'essa in una configurazione eccitazione/raccolta a 180°. In tal caso si perdono le proprietà di mapping. La luce laser uscente dalla fibra di eccitazione viene inviata su uno specchio dicroico a 45° che la riflette su un obiettivo da microscopio (20x) il quale focalizza la luce sul punto di analisi e raccoglie la radiazione Raman. Tale sistema è caratterizzato da una distanza di lavoro di 5 mm, una dimensione dello spot (risoluzione spaziale) di 40 μm , una risoluzione spettrale che varia dai 10 ai 15 cm^{-1} (anche qui a seconda della fibra di raccolta usata) e una densità di potenza ottica che può essere regolata in un intervallo tra i 100-1500 W/cm^2 .

Eccitazione e Raccolta dati

La sorgente laser utilizzata è un laser a semiconduttore che emette a 785 nm (modello Lion Series: TEC-510-0785-200 Lion prodotto dall'azienda Sacher Lasertechnik.) Tale sorgente si rivela particolarmente adatta al progetto anche grazie alle sue dimensioni molto contenute (165 x 60 x 54 mm³) ed al suo peso limitato (0.6 kg). La potenza in uscita del laser viene modificata variando la corrente in ingresso, gestibile tramite un driver (Pilot) fornito dalla casa produttrice, il valore di corrente è autolimitata a 450 mA, cui corrisponde la potenza massima in uscita dal laser, pari a 272 mW.

Per la dispersione della componente spettrale del segnale Raman, lo scanner Raman remoto sfrutta lo spettrometro SpectraPro 2150 (Acton Research Corporation, USA). La radiazione viene scomposta nelle varie componenti spettrali e diretta verso l'uscita a cui è accoppiato il rivelatore CCD. Questo modello è dotato di un'apertura d'ingresso f/4 (che corrisponde ad un'apertura numerica NA=0.25). Sulla torretta dello spettrometro sono montati due reticoli con 600 e 1200 linee per millimetro rispettivamente, con il blaze di efficienza a 750 nm. Il primo grating garantisce la copertura di un più ampio intervallo spettrale (tipicamente con il 600 l/mm \rightarrow da 130 a 3000 cm^{-1}), mentre il secondo (1200 l/mm \rightarrow da 130 a 1200 cm^{-1}), che viene utilizzato come predefinito, consente una maggiore risoluzione: con la fenditura di ingresso più stretta possibile (10 μm) si ottiene una risoluzione spettrale di 0.4 nm

Il set-up scanner Raman remoto monta una CCD iDus (Andor, Northern Ireland) front-illuminated. Il sensore di silicio ha una matrice di 1024 x 127 pixels, ognuno dei quali ha dimensione pari a 26 μm x 26 μm . Il dispositivo è dotato di un circuito a Peltier che fornisce il raffreddamento della parte sensibile fino ad una temperatura di

-55°C. Il sistema accoppiato spettrometro-CCD è molto flessibile grazie all'interscambiabilità dei grating ma pertanto non ha una calibrazione pixelnumber(ccd) e lunghezza d'onda fissata. Per ogni reticolo e centratura viene realizzata una calibrazione acquisendo spettri Raman di campioni standard che ricoprono un ampio intervallo spettrale. Solitamente vengono usati TiO_2 , cinabro e gesso.

2.3.8 FLIM (Fluorescence Lifetime IMaging)

FLIM è una tecnica di indagine non invasiva che permette di analizzare la superficie di un manufatto grazie all'uso di un laser pulsato (ps-ns) e un detector che rivela la presenza di materiale organico o fluorescente. Una delle prime fasi nello studio e analisi di un'opera d'arte è l'osservazione della superficie sotto luce UV. Come già accennato precedentemente (Riflettografia UV), quando un oggetto viene illuminato da una sorgente UV, in seguito al diverso comportamento dei materiali quando eccitati da questo tipo di radiazione, potremmo assistere a diversi fenomeni di fluorescenza.

I diversi fenomeni di fluorescenza, già in una prima analisi, potrebbero dare molte informazioni sullo stato dell'opera mettendo in evidenza lo strato di vernice, ridipinture o la presenza di materiale organico.

La fluorescenza è quel fenomeno in cui, in seguito a un irraggiamento della superficie con una radiazione elettromagnetica, si ha l'emissione di un fotone da una molecola che si trova in uno stato elettronicamente eccitato.

Le più importanti proprietà che caratterizzano l'emissione di fluorescenza sono: lo spettro di emissione e il tempo di vita dell'emissione.

Il processo di emissione consiste nel decadimento radiativo dallo stato eccitato del cromoforo.

Il decadimento può essere classificato in radiativo o non-radiativo. L'emissione è dipendente da entrambi i decadimenti in quanto entrambi influenzano la popolazione dello stato eccitato, inducendo una forte dipendenza del tempo di vita nel micro ambiente del fluoroforo, ossia l'interazione tra fluorofori e microambiente può provocare uno specifico spegnimento che è riflesso dal tempo di vita dell'emissione.

Entrambe le proprietà possono essere usate per discriminare e studiare i materiali fluorescenti; mentre lo spettro di emissione da un'idea dei livelli vibrazionali dello stato fondamentale delle molecole fluorescenti, il tempo di vita dell'emissione è la media del tempo in cui le molecole rimangono in uno stato eccitato prima di tornare nel loro stato stazionario. A seconda della natura dello stato eccitato e delle proprietà di emissione delle molecole, il tempo di vita può variare tra picosecondi e millisecondi. Se il tempo di vita è dell'ordine dei picosecondi si parlerà di fluorescenza, se invece è dell'ordine dei millisecondi si parlerà di fosforescenza.

Lo strumentazione necessaria per effettuare tale analisi prevede come componenti principali un laser pulsato e una ICCD.

La scelta del tipo di laser dipende dalle proprietà di assorbimento del campione in esame; generalmente per materiali che assorbono nella regione degli UV si utilizza un laser Nd:YAG Q-switching che sfrutta la terza armonica ($\lambda=355$ nm; Pulse Energy= 70 μJ ; Pulse duration=1,0 ns). L'emissione di fluorescenza è raccolta e inviata a un Optical multichannel analyser (OMA) strumento che si basa sulla riflessione del raggio in un reticolo di diffrazione e su un intensificatore formato da una matrice di fotodiodi al silicio [33].

Il raggio laser è accoppiato a una fibra ottica; la punta della fibra è amplificata con un ottica adeguata in grado di illuminare uniformemente un area di circa 25cm di diametro.

Tramite la CCD si possono registrare quindi i differenti decadimenti, utilizzando l'algebra lineare (per mezzo di software come ad esempio Matlab) è possibile ricostruire la mappa dei differenti tempi di vita e nell'eventualità distinguere la presenza di composti fluorescenti diversi nell'area indagata [34].

Il setup sopra citato è lo stesso utilizzato per analizzare le opere oggetto di tale lavoro.

Il profilo del decadimento può essere ottenuto sommando i conteggi nel range spettrale d'interesse e la conseguente informazione sul tempo risolto può essere analizzata assumendo un decadimento esponenziale con la seguente equazione:

$$f(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau}$$

dove con τ si indica il tempo di vita della fluorescenza e con A si indica l'ampiezza (intensità).

FLIM si presenta come una tecnica interessante, anche se il suo utilizzo nel campo dei beni culturali non è ancora stato, in quanto permette di avere solo immagini relative al decadimento della fluorescenza, per questo motivo tale tecnica risulterebbe essere ancora più prestante se allo strumento venisse associato uno spettrofotometro in grado di dare informazioni sulla natura della superficie analizzata.

Nonostante questa tecnica possa presentare dei lati negativi, bisogna mettere in evidenza il fatto che nel campo dei beni culturali spesso si ha a che fare con materiali che presentano diverse fluorescenze come le vernici, le colle, le gomme o alcuni leganti quindi un suo sviluppo potrebbe essere molto importante in quanto potrebbe fornire molte informazioni. Questi materiali sono spesso luminescenti a causa della presenza di elettroni delocalizzati nelle molecole formate da anelli aromatici o da lunghe catene contenenti uno o più doppi legami coniugati. La cinetica di decadimento di queste molecole è dell'ordine dei ps-ns ed è sensibile a un gran numero di fattori a contorno: pH, temperatura, flessibilità della molecola. Stesso comportamento hanno i pigmenti di origine organica sia naturali che sintetici.

Un differente comportamento è stato osservato nei pigmenti luminescenti di origine inorganica.

Per esempio, i pigmenti contenenti cadmio e zinco (che presentano alcune proprietà dei semiconduttori) [35] sono tipicamente caratterizzati da un band gap di emissione molto veloce (dell'ordine dei ps) a causa della ricombinazione degli elettroni tra la banda di valenza e quella di conduzione. L'esistenza di stati trappola, presenti in queste molecole come conseguenza di difetti intrinseci e estrinseci, danno luogo ad un aumento ulteriore del tempo di decadimento, fino ad arrivare a lunghe scale (ordine dei μ s).

Proprio a causa dei differenti tempi di decadimento dei materiali semiconduttori, si è potuto applicare questa tecnica diagnostica su oggetti di interesse artistico.

Uno dei più importanti studi effettuati in campo artistico con tale tecnica è stato effettuato dal gruppo di ricerca del Politecnico di Milano-CNR (Nevin, Cobeddu, Comelli, Valentini) sull'opera "*Les bretonnes et le pardon de pont Aven*" di Vincent Van Gogh [36].

Le analisi in situ avevano messo in luce un'inusuale emissione verde dell'ordine dei μ s da un'area bianca del dipinto. Le analisi effettuate sull'opera hanno rilevato la presenza di una particolare varietà di pigmento bianco, contenente solfuro di zinco con delle impurità di rame, introdotte nella matrice durante i processi di produzione.

L'introduzione di impurità sotto forma di metalli nella matrice può dare origine a lacune elettroniche e la successiva ricombinazione, induce così la formazione di livelli "extra" di energia che possono causare emissione radiativa, e quindi tempi di decadimento differenti.

Lo studio del decadimento del tempo di vita dei differenti pigmenti ha permesso di caratterizzare i pigmenti della tavolozza di Van Gogh non solo dal punto di vista della natura chimica ma anche dal punto di vista tecnologico.

Nonostante questa sia una tecnica poco utilizzata nel campo dei beni culturali, nonostante ci siano pochi studi che possano avvalorare le ipotesi fatte in seguito all'utilizzo di tale tecnica e la difficoltà nell'interpretazione dei risultati ottenuti, FLIM si è rivelata una tecnica in grado di differenziare in modo rapido diversi materiali, mappare la loro distribuzione e in alcuni casi ha permesso di determinare alcune variazioni nella struttura chimica. Proprio per questi motivi tale tecnica però viene accoppiata a tecniche diagnostiche complementari.

2.3.9 Laser-Induced Fluorescence (LIF)

LIF è una tecnica spettroscopica basata sull'eccitazione di una molecola mediante radiazione laser e sulla misura della radiazione di fluorescenza che la molecola emette tornando al suo stato energetico fondamentale.

Affinché si possa osservare il fenomeno di fluorescenza deve essere presente un fluoroforo.

Un fluoroforo è una molecola che ha la capacità di assorbire energia ad una specifica lunghezza d'onda e successivamente riemettere energia con lunghezza d'onda uguale da eccitante[37]. La quantità e la lunghezza d'onda dell'energia emessa dipendono sia dal fluoroforo che dall'ambiente circostante.

La fluorescenza è un caso particolare di luminescenza che si verifica per "eccitazione". Se l'emissione avviene e cessa entro 10^{-8} s dopo l'eccitazione si parla di fluorescenza; se si mantiene per un tempo più lungo dopo il cessare dell'eccitazione, anche per molti minuti, si parla di "fosforescenza".

La relazione tra l'assorbimento di luce e l'emissione di fluorescenza viene generalmente illustrata per mezzo del *Diagramma di Jablonski*, fisico polacco [38]

Nel diagramma sono riportati i processi di decadimento degli stati elettronici eccitati:

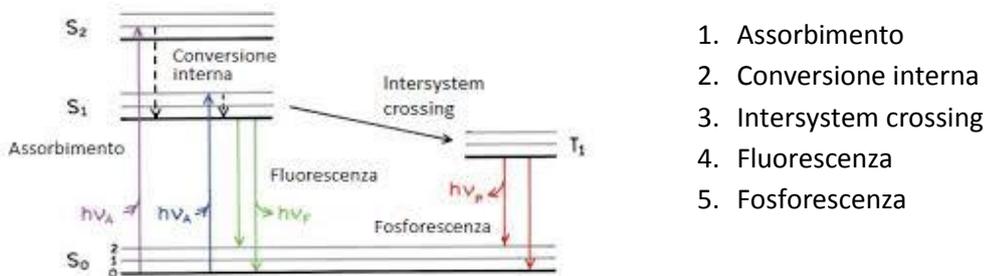


Figura 2.6 Diagramma di *Jablonski* in Lucia Ferrario, Studio delle dinamiche del Calcio nell'*Arabidopsis thaliana* con microscopia SPIM tesi di laurea, Politecnico di Milano, Ingegneria Fisica, aa 2012/2013, rel. Andrea Bassi

Uno spettro di emissione di fluorescenza è un plot dell'intensità di fluorescenza rispetto lunghezza d'onda (nm) o numero d'onda (cm⁻¹).

Gli spettri di emissione variano molto e dipendono dalla struttura chimica del fluoroforo, oltreché dall'ambiente a contorno.

Lo strumento è costituito da quattro parti fondamentali: sorgente(laser), amplificatore, fibra ottica e spettrometro.

La sorgente di eccitazione impulsata è rappresentata da un laser Q-switching pompato a diodi laser Nd: YAG (λ=355 nm; Pulse Energy= 70 μJ; Pulse duration=1,0 ns)con emissione a λ = 355 nm o λ =532 nm. Questa sorgente viene utilizzato per eccitare la luminescenza da materiali assorbenti nell'intervallo UV (λ = 355)o nell'intervallo spettrale verde (λ =532 n).

Il raggio laser è accoppiato ad una fibra ottica in silice. Attraverso ottiche appropriate, il raggio laser illumina uniformemente una piccola area (~2 mm di diametro) del campione di interesse.

Successivamente il fascio deve essere messo a fuoco nella fessura di ingresso di uno spettrometro ad immagine (lunghezza focale 300 mm, f / 3.9, 50 linee per mm reticolo, Acton SP2300, Princeton Instruments), che copre la gamma spettrale compresa tra 380 nm e 650 nm con una risoluzione spettrale di 1 nm [39].

Molti dei materiali usati tradizionalmente in pittura presentano, anche se debole, una emissione per fluorescenza nel visibile. L'emissione per fluorescenza è dovuta generalmente alla presenza di vernici o da strati dipinti, generalmente composti da leganti e pigmenti (bianco di zinco, lacca di garanza, giallo indiano), e dalle loro interazioni chimiche.

L'utilizzo di questa tecnica è stato di fondamentale importanza per lo studio e l'analisi di leganti proteici utilizzati nel campo dei beni culturali come: caseina, colle animali, uovo. Tale tecnica infatti, permette di

discriminare, in modo totalmente non invasivo, i diversi leganti proteici; inoltre, ha permesso di identificare alcuni prodotti di degrado in alcune proteine [40].

Solo recentemente per gli studi sulla luminescenza dei pigmenti inorganici, in particolare ZnO e CdS(Se).

A differenza dello spettrofluorimetro da banco, essendo costituito da una sorgente Laser (355nm) accoppiata a una fibra ottica, lo strumento può essere utilizzato per misurare gli spettri di emissione *in situ*. Inoltre, l'utilizzo di una sorgente laser permette di ottenere spettri privi di rumore di fondo dato dall'utilizzo di lampade allo Xenon.

2.4 Spettrofluorimetria UV-VIS

La spettrofluorimetria UV-VIS è la misura degli spettri di emissione di sostanze fluorofore quando irraggiate da una radiazione UV-VIS.

Molti composti, se eccitati da una sorgente di luce nello spettro del visibile o dell'UV-vicino, assorbono energia che può essere riemessa istantaneamente sotto forma di radiazione.

Un fluoroforo può essere un composto organico (con strutture cicliche, legami insaturi, gruppi elettron-donatori), inorganico o metallorganico.

Quando una molecola viene irradiata con UV, avviene una transizione elettronica che porta un elettrone da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato. Tale fenomeno è spiegato in maniera semplificata nel *diagramma di Jablonski (Figura 2.6)*. Tale diagramma, come spiegato precedentemente, descrive in maniera semplificata le posizioni relative dei livelli energetici di una molecola. [41]

La misura dell'*intensità di fluorescenza* (I_F) in relazione alla concentrazione del fluoroforo [F] trova utilità nell'analisi quantitativa.

$$I_F = K' [F]$$

Uno *spettrofluorimetro* è lo strumento impiegato per determinare sperimentalmente l'intensità di fluorescenza. Esso si compone di più parti:

- una *sorgente* (una lampada allo Xenon, che emette dall'UV all'IR vicino);
- un *monocromatore di eccitazione* M_1 (che permette di selezionare la lunghezza d'onda di eccitazione λ_1);
- una *fenditura* che immette la luce nella cella porta-campione adibita ad accogliere la cuvetta con la soluzione da analizzare;
- una seconda *fenditura* posta ad angolo retto rispetto alla precedente, che raccoglie il raggio emesso perpendicolarmente a quello incidente;
- un *monocromatore di emissione* M_2 (che permette di selezionare una lunghezza d'onda di emissione λ_2);
- un *rivelatore* (ad esempio, un *tubo fotomoltiplicatore*) che traduce in segnali elettrici la radiazione ricevuta; è collegato ad un *amplificatore* del segnale rivelato che viene inviato ad un *trasduttore* (computer).

Lo spettrofluorimetro, utilizzato per misurare lo spettro di fluorescenza di alcune stesure pittoriche contemporanee (vedere Capitolo 2), è un Fluorolog®-3 modello FL3-21 di Jobin Yvon-Horiba. Questo impiega una lampada ad arco CW allo Xenon di potenza di 450 W come sorgente di eccitazione, generalmente la più adatta dal momento che fornisce luce continua a elevata intensità per tutto lo spettro tra i 250 e i 700 nm.[42]

La spettrofluorimetria e l'analisi LIF, precedentemente descritta, sono due tipologie di indagine molto simili in quanto entrambe mi permettono di ottenere spettri di emissione. Le differenze sostanziali tra le due analisi riguardano la fluenza (densità di potenza) e la "portabilità dello strumento".

La fluenza è definita come il numero di particelle (o fotoni) incidenti sull'unità di superficie di un corpo irraggiato.

Nello spettrofluorimetro la fluorescenza cambia solo in base alla distanza mentre nella LIF la fluorescenza cambia in base alla distanza della laser-superficie; proprio per questo motivo, è possibile osservare un cambiamento netto nella fluorescenza dell'Ossido di Zinco (da verde a bianco) al variare della distanza Laser-superficie pittorica.

Inoltre, con l'analisi LIF, utilizzando una radiazione monocromatica (355 nm), si hanno spettri privi di rumore causato dalla diffusione della radiazione di eccitazione: nello spettrofluorimetro, che utilizza una lampada allo Xenon filtrata con un monocromatore, generalmente la banda di eccitazione è più larga e meno pura in quanto vi è sempre il rischio di prendere anche parte della radiazione proveniente dalla lampada allo Xe, nonostante si utilizzino diversi monocromatori.

L'altra grande differenza è che lo spettrofotometro UV-VIS è uno strumento da banco mentre la LIF, utilizzando un laser accoppiato a una fibra ottica, è uno strumento portatile.

Le misure di fluorescenza forniscono informazioni sull'energia di eccitazione elettronica e sulla natura degli stati eccitati. Gli spettri di emissione ottenuti spesso permettono di registrare la presenza di differenti fluorofori, anche se presenti solo in tracce.

Tra tutti i composti chimici utilizzati nel mondo dell'arte i coloranti organici e i leganti proteici sono sicuramente i migliori candidati per misure fluorimetriche a causa della loro luminescenza.

Già nei primi anni del 1990 la spettrometria di fluorescenza veniva applicata per lo studio dei materiali di natura organica presenti nel campo dei beni culturali; solo recentemente però è stata spostata l'attenzione sullo studio della fluorescenza dei pigmenti inorganici come l'Ossido di zinco (ZnO) o i solfoselenuri di Cadmio (CdS(Se)). [43] Mentre l'emissione di molecole organiche è generalmente dovuta alle transizioni elettroniche $\pi^* \rightarrow \pi$, il colore e la fluorescenza dei composti inorganici potrebbe essere originata dalle transizioni d-d o dalle transizioni tra la banda di conduzione e quella di valenza presente nei semiconduttori [44].

Tale strumento è stato utilizzato nei Laboratori del Politecnico per lo studio degli spettri di emissione di stesure pittoriche contemporanee.

I risultati ottenuti sono riportati nel capitolo 4.

-
- [1] Poldi, et al, Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti ,Edizioni della Normale,Pisa,2006
- [2] A. Aldrovandi, M. Piccolo, Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti, il prato, 2007
- [2] Poldi, et al, Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti ,Edizioni della Normale,Pisa,2006
- [4] C. Bertelli, P. L. De Vecchi, A. Gallon, M. Milazzo, Lo sposalizio della vergine di Raffaello, Treviglio 1983
- [5] Ezio Puppini e Olga Piccolo, Tecniche diagnostiche per i Beni Culturali, Maggioli Editore 2008
- [6] Poldi, et al, op.cit, pag 128
- [7] Ezio Puppini e Olga Piccolo, Tecniche diagnostiche per i Beni Culturali, Maggioli Editore 2008
- [8] J.Dyer, G. Verri, J. Cupitt, Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-Induced Luminescence modes: A user Manual, The British Museum, Version 1.0, October 2013
- [9] G. Verri, D. Saunders, Xenon flash for reflectance and luminescence (multispectral) imaging in cultural heritage applications, THE British Museum, Technical Research Bulletin, Volume 8, 2014
- [10] Poldi, et al, op.cit, pag 166
- [11] D. Comelli, A. Nevin et al., On the discovery of an unusual luminescent pigment in Van Gogh's painting "Les bretonnes et le pardon de pont Aven", Applied Physics A, January 2012, Volume 106, Issue 1, pp 25-34
- [12] Metodologie fisiche non distruttive per le indagini sui beni culturali a cura di Giovanni E. Gigante e Maurizio Diana, Università degli studi di Roma La Sapienza, Roma 2005
- [13] F. Rosi et al., An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques, Applied Physics A ,04/2010; 100(3):613-624
- [14] F.C. Izzo et al, Multi-analytical non-invasive study of modern yellow paints from postwar Italian paintings from the International Gallery of Modern Art Cà Pesaro, Venice, March 2015 ,(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/xrs.2623
- [15] www.Xglab.it/compact-portable-xrf-spectrometer-elio.shtm
- [16] F.C. Izzo et al, Multi-analytical non-invasive study of modern yellow paints from postwar Italian paintings from the International Gallery of Modern Art Cà Pesaro, Venice, March 2015 ,(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/xrs.2623,
- [17] C. Ricci, et al., Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy, Talanta, Volume 69, Issue 5, 15 July 2006, Pages 1221–1226
- [18] C. Miliani, et al., Reflection infrared spectroscopy for non-invasive *in situ* study of artists' pigments, Applied Physics A, February 2012, Volume 106, pp 295-307
- [19] D. Buti, et al., *In situ* identification of copper-based green pigments on painting and manuscript by reflection FTIR, Analytical and Bioanalytical Chemistry, March 2013, Volume 405, Issue 8, pp 2699-2711
- [20] C. Miliani, et al., *In Situ* Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43 (6), pp 728–738
- [21] N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Andover Gracia, I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale, il prato, 2010
- [22] C. Miliani, et al., *In Situ* Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43 (6), pp 728–738
- [23] F.C. Izzo et al, Multi-analytical non-invasive study of modern yellow paints from postwar Italian paintings from the International Gallery of Modern Art Cà Pesaro, Venice, March 2015 ,(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/xrs.2623
- [24] www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routinespectrometers/alpha/overview.html
- [25] C. Mazzei, Indagini non invasive per la caratterizzazione di pigmenti in pitture moderne. Studio di sei pitture ad olio conservate presso la Galleria Internazionale di Arte Moderna Ca' Pesaro di Venezia, tesi di laurea, Università degli studi di Venezia - Ca' Foscari, Facoltà di Scienze Chimiche per la conservazione e il restauro, aa.2012/2013, rel. F.C. Izzo
- [26] Poldi, et al, op.cit, pag 283
- [27] Ezio Puppini e Olga Piccolo, Tecniche diagnostiche per i Beni Culturali, Maggioli Editore 2008
- [28] L. Burgio, Robin J.H. Clark, Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
- [29] F. Rosi et al., An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques, Applied Physics A ,04/2010; 100(3):613-624.

- [30] C. Volgel, A Vermeer, once suspect, will be offered at Sotheby's," *The New York Times*", 31 Marzo 2014
- [31] L. Burgio, et al., Pigment Identification by Spectroscopic Means: Evidence Consistent with the Attribution of the Painting Young Woman Seated at a Virginal to Vermeer, *Analytical chemistry*,77(2005),pp.1261-1267
- [32] S. Mosca, Sviluppo e applicazione di un sistema Raman mapping per l'analisi in situ di beni culturali, tesi di laurea, Politecnico di Milano, Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, aa 2013/2014, rel. D. Comelli
- [33] A. Nevin, et al., Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy and Imaging: New Approaches to the Analysis of Cultural Heritage and Its Degradation, *Sensors* 2014, 14(4), 6338-6355
- [34] A.Nevin, et al., Time-resolved fluorescence spectroscopy and imaging of proteinaceous binders used in paintings, *Anal Bional Chem* (2007) 388:1897-1905
- [35] Enciclopedia Treccani: I semiconduttori sono sostanze che presentano caratteristiche di conduttività elettrica intermedia tra quella dei conduttori e quella degli isolanti. Il comportamento dei semiconduttori può essere spiegato considerando la loro struttura atomica. Gli elettroni esterni dei semiconduttori sono fortemente legati a ciascun atomo e, contrariamente agli elettroni esterni di un conduttore metallico, hanno scarsissima possibilità di muoversi. Perché sia possibile la conduzione elettrica, è necessario che alcuni di questi elettroni acquistino energia sufficiente a passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Mentre nei metalli non è necessaria nessuna energia in più per passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione, nei semiconduttori il dislivello energetico è piuttosto alto, e negli isolanti è ancora maggiore. Quando un elettrone passa dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lascia libero un posto, che viene detto lacuna, o buca, e che si comporta a tutti gli effetti come una carica positiva: in presenza di forze elettriche esterne, un elettrone va a occupare una lacuna, formando quindi una nuova lacuna che viene occupata da un nuovo elettrone e così via, elettroni.
- [36] D. Comelli, A. Nevin et al., On the discovery of an unusual luminescent pigment in Van Gogh's painting "Les bretonnes et le pardon de pont Aven", *Applied Physics A*, January 2012, Volume 106, Issue 1, pp 25-34
- [37] Markus Sauer, Johan Hofkens, Jörg Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules*, WILEY-VCH, 2011
- [38] Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 3rd edition, 2006
- [39] A. Nevin, et al., Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy and Imaging: New Approaches to the Analysis of Cultural Heritage and Its Degradation, *Sensors* 2014, 14(4), 6338-6355
- [40] A.Nevin, et al., Analysis of protein-based binding media found in paintings using laser induced fluorescence spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, Volumes 573–574, 28 July 2006, Pages 341–346
- [41] V. Rho, *Analisi di Vernici Utilizzate in Pittura Mediante Spettroscopia di Fluorescenza*, tesi di Laurea, Politecnico degli studi di Milano, Facoltà di Ingegneria Fisica, a.a. 2007/2008, rel. Daniela Comelli
- [42] V. Rho, *Analisi di Vernici Utilizzate in Pittura Mediante Spettroscopia di Fluorescenza*, tesi di Laurea, Politecnico degli studi di Milano, Facoltà di Ingegneria Fisica, a.a. 2007/2008, rel. Daniela Comelli
- [43] A. Romani et al., Fluorescence Spectroscopy: A Powerfull technique for the Noninvasive Characterization of Artwork, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43 (6), pp 837–846
- [44] Markus Sauer, Markus Sauer, Jörg Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles*, Copyright © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Print ISBN: 9783527316694

CAPITOLO 3: Casi di Studio

3.1 Le opere di Milesi

La produzione artistica di Milesi è molto vasta: durante i suoi 70 anni di attività realizza molte opere, pitture di genere e ritratti, di piccole e grandi dimensioni, molte delle quali sono conservate presso Fondazioni Private, Musei pubblici e collezioni private del Nord Italia, come riportato nel suo catalogo.[1]

Delle numerosissime opere dell'artista conservate presso la Galleria Internazionale Ca' Pesaro di Venezia, ne sono state selezionate una decina. La scelta delle opere analizzate, riportate in ordine cronologico di esecuzione nella tabella 3.1, è stata effettuata scegliendo opere che coprissero un intervallo temporale significativo dell'attività dell'artista, in modo tale da poterne studiare anche l'evoluzione dei materiali.

Inoltre, visto che il cartone dalla fine dell'Ottocento diventa uno dei supporti preferiti da parte degli artisti, e anche dallo stesso Milesi, è stato interessante poterne inserire alcune nello studio.

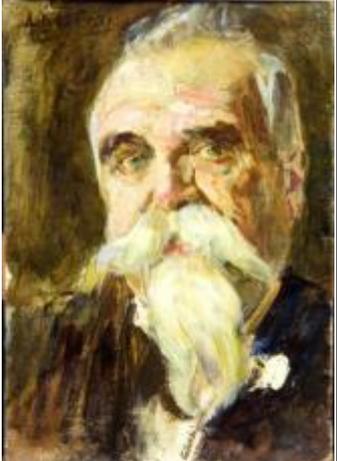
Nonostante si siano utilizzate solo tecniche non invasive *in situ*, le opere sarebbero state comunque maneggiate, quindi si è preferito scegliere solo quelle di dimensioni ridotte.

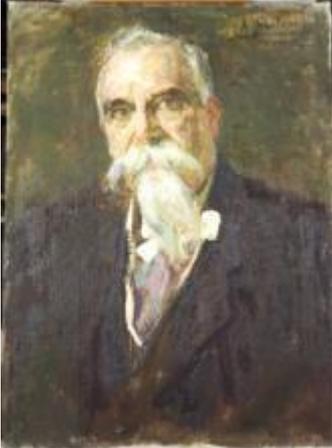
Le informazioni su ogni singola opera sono state riportate come da catalogo generale della Galleria Internazionale di arte moderna Ca' Pesaro [2], mentre le note sono state riportate dalla monografia dell'artista.[3]

I risultati relativi alle analisi effettuate sulle opere di Milesi sono riportati nel capitolo 4.

Tabella 3.1 Elenco opere analizzate

Opere	
<p>Alessandro Milesi <i>Popolana con secchio</i> (1889) Olio su tela 58x30 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p>	
<p><i>Puttino</i> 1897 Olio su tela 46x28 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p> <p><u>Nota:</u> Il dipinto servì al Milesi per il celebre "Pope!" (Venezia, Coll. Berlingieri); eseguito nello stesso 1887, quadro che replicò poi nel 1916 (Firenze, Galleria d'Arte Moderna)</p>	

<p><i>Ritratto di signora</i> 1897 Olio su tela 79,2x 64 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p>	
<p><i>Ritratto del maestro Antonio Acerbi</i> 1898 Olio su tela 49x39 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p>	
<p><i>Lorenzo Perosi</i> 1899 Olio su tela 55x40 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p> <p><u>Note:</u> Il soggetto della foto raffigura il giovane Lorenzo Perosi presbitero e compositore italiano</p>	
<p><i>Luigi Luzzati</i> 1912 Olio su cartone 34x23 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p>	

<p><i>Ritratto di Luigi Luzzati</i> 1912 Olio su tela 66x47 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p> <p><u>Note:</u> Luigi Luzzati è stato un giurista ed economista italiano. Ricoprì la carica di Presidente del Consiglio dei ministri dal 31 marzo 1910 al 29 marzo 1911.</p>	 A portrait of Luigi Luzzati, an elderly man with a full white beard and mustache, wearing a dark suit and a white bow tie. The background is dark and textured.
<p><i>Ritratto di John Lavery</i> 1912 Olio su cartone 36x41,7cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p> <p><u>Note:</u> Ritratto del pittore inglese ripreso dal vero, forse in un bar alle Zattere, poco lontano dallo studio del Milesi</p>	 A portrait of John Lavery, a man wearing a hat and a dark jacket, sitting at a table with a bottle and glass. The background is a blurred outdoor scene.
<p>Ritratto Bratti Ricciotti (1930 ca.) Olio su cartone 39x30 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p> <p><u>Note:</u> Il personaggio rappresentato è il Dottor Bratti Ricciotti, direttore del Museo Correr dal 1920 al 1934 , anno della sua morte. Probabilmente il dipinto è stato realizzato proprio durante gli anni in cui il dottor Ricciotti Bratti ricopriva questo ruolo.</p> <p>*i risultati delle analisi si trovano: M. Cescon, L. Giorgi, A. Girelli, <i>Relazione Laboratorio di restauro III: Alessandro Milesi. AA 2013/2014</i></p>	 A portrait of Bratti Ricciotti, a man with a beard and mustache, wearing a hat and a dark jacket. The background is dark and textured.
<p>Paesaggio con contadina 1909-1940 Olio su tavola 31,5x41 cm Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna</p>	 A landscape painting showing a woman in a blue dress and hat standing next to a wooden cart pulled by a cow in a rural setting. The painting is framed in a dark, ornate frame.

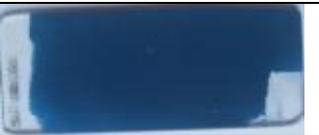
3.2 Stesure pittoriche contemporanee

La maggior parte delle tecniche d'indagine utilizzate nel campo dei beni culturali prevede il confronto con standard noti; quindi, per riuscire a caratterizzare le superfici pittoriche, è necessario avere una buona banca dati. In questo lavoro di tesi sono state scelte delle stesure pittoriche in modo tale che avessero una composizione simile alle pitture di Milesi, che essendo prodotte commercialmente nell'Ottocento, erano probabilmente composte da pigmento, olio siccativo, additivi in pasta.[4]

Le stesure pittoriche sono state realizzate presso i laboratori di chimica del restauro di Venezia e precedentemente analizzate con tecniche analitiche invasive. [5]

In questo contesto, le stesure sono state analizzate presso i laboratori del Politecnico di Milano-CNR Dipartimento di Fotonica e nanotecnologie per mezzo di analisi elementare XRF, analisi spettroscopica Raman e Spettrofluorimetria UV-VIS. I risultati ottenuti sono stati utilizzati come standard di riferimento per caratterizzare i materiali presenti nelle pitture di Alessandro Milesi.

Tabella 3. 2 Stesure pittoriche standard (risultati ottenuti da analisi pregresse di tipo invasivo) [6]

Nome Commerciale	Composizione Chimica	Legante	Anno	Marca	
Bianco di Zinco	ZnO	Olio di papavero	2011	Produzione artigianale	
Bianco di Titanio	TiO ₂	Olio di lino e papavero	2008	Maimeri	
Blu di Prussia	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ · nH ₂ O	Olio di lino	2008	Maimeri	
Blu oltremare	3Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2NaS	Olio di lino	2011	Produzione artigianale	
Blu di Cobalto	CoAl ₂ O ₄	Olio di lino	2011	Produzione artigianale	
Blu ceruleo	CoO · nSnO ₂ + CoSn (OH) ₆	Olio di lino	2008	Produzione artigianale	
Giallo di Cadmio	CdS	Olio lino	2008	Maimeri	
Rosso di Cadmio	CdS(Se)	Olio di lino	2008	Maimeri	
Verde di Cromo	Cr ₂ O ₃	Olio di lino	2008	Maimeri	

[1] *Alessandro Milesi pittore*, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)

[2] capesaro.visitmuve.it/it/catalogo-opere/

[3] *Alessandro Milesi pittore*, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)

[4] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento, Atti del convegno*, edifir, 2008

[5] F. C. Izzo, 20th century artists' oil paints : a chemical-physical survey, corso di dottorato in Scienze Chimiche, sede amministrativa Università Ca' Foscari di Venezia, XXIII ciclo, discussa nell'a.a. 2009/2010, rel. Prof. Guido Biscontin

[6] F. C. Izzo, 20th century artists' oil paints : a chemical-physical survey, corso di dottorato in Scienze Chimiche, sede amministrativa Università Ca' Foscari di Venezia, XXIII ciclo, discussa nell'a.a. 2009/2010, rel. Prof. Guido Biscontin

Capitolo 4 : Risultati e discussione

4.1 Risultati stesure pittoriche contemporanee

Di seguito vengono riportati i risultati delle analisi effettuate sulle stesure pittoriche (capitolo 3.2).

4.1.1 Analisi XFR

L'analisi XRF ha permesso comprendere la composizione elementare delle stesure pittoriche analizzate.

I parametri utilizzati per l'analisi XRF sono stati: tempo di misura 60 s, tube voltage 40 kV, tube current 100 μ A.

Altre informazioni relative alla strumentazione utilizzata sono riportate nel capitolo 2.

Nella tabella 4.1 sono riportati gli elementi rilevati.

Tabella 4.1: Risultati analisi XRF (+++: elemento dominante ++: Elemento presente +: elemento rilevato tr: elemento in tracce)

Nome Commerciale	Si	Ca	K	As	Co	Zn	Fe	Cr	Ba	Al	S	Ti	Se	Cd
Vetrini 1	++	+++	+				+					tr		
Vetrino 2	++	+++	+	++			tr							
Bianco di Zinco ZnO		tr		tr		+++								
Bianco di Titanio TiO ₂		tr				++						+		
Blu di Prussia Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ·nH ₂ O	tr	+++	+				++				tr			
Blu oltremare 3Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2NaS	++	+++	++	++			++			+	+++			
Blu di Cobalto CoAl ₂ O ₄		+	tr	+	+++		tr			tr				
Blu ceruleo CoO·nSnO ₂ + CoSn(OH) ₆	tr	+			+++	++	+	+++	+++ K α K β L	tr	tr			
Giallo di Cadmio CdS	+	+++		+			tr				+			++ K α L
Rosso di Cadmio CdS(Se)	tr	++				+					+		+++ K α L	+++ K α L
Verde di Cromo Cr ₂ O ₃	tr	+++	tr	tr			+	+++			tr			

I risultati ottenuti con l'analisi XRF permettono di affermare che la maggior parte delle stesure analizzate, di marca nota, presentano la composizione chimica riportata nel catalogo dalla ditta produttrice [1]. Inoltre è stato possibile rilevare la presenza di additivi inseriti all'interno della formulazione, per migliorare le qualità chimico-fisiche dei colori. Esempi interessanti sono l'ossido di Zinco nel Rosso di Cadmio e del Gesso nel Verde di Cromo.

Per permettere una maggiore qualità, stabilità e durata delle pitture in tubetto, l'industria dei colori ha introdotto nella composizione molti altri additivi, come ad esempio: gli agenti disperdenti, generalmente stearati metallici, vengono inseriti nella formulazione per facilitare la dispersione del pigmento nel legante e per ridurre la loro tendenza a separarsi; gli agenti stabilizzanti vengono aggiunti soprattutto per impartire la giusta consistenza alla pittura (tensioattivi); gli agenti siccativi sono introdotti nelle pitture per facilitare il processo di ossidazione e polimerizzazione degli oli tramite un'azione catalitica (sali di metalli quali quelli di cobalto, zirconio); le cariche sono degli inerti che, grazie alle loro proprietà (potere coprente, stabilità alla luce ecc.), migliorano le proprietà reologiche, fisiche ed estetiche della miscela. [2]

E' inoltre interessante osservare che la stesura di Blu ceruleo ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2 + \text{CoSn}(\text{OH})_6$) non contenga la presenza congiunta di cobalto e stagno, come riportato in letteratura [3], ma è bensì cobalto, Barite e Oltremare.

Nella tabella 4.2 sono riportati i risultati dell'analisi in seguito all'elaborazione dei dati.

Tabella 4.2: Tabella riassuntiva analisi XRF

Nome Commerciale	Marca	Anno	Pigmento	Vetrino	Altro
Bianco di Zinco ZnO	Produzione artigianale	2011	Bianco di Zinco	2	-
Bianco di Titanio TiO_2	Maimeri	2008	Bianco di Titanio	1	Bianco di Zinco
Blu di Prussia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Maimeri	2008	Blu di Prussia	1	Gesso?
Blu oltremare $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaS}$	Produzione artigianale	2011	Blu oltremare	2	Blu di Prussia, Ca
Blu di Cobalto CoAl_2O_4	Produzione artigianale	2011	Blu di Cobalto	2	-
Blu ceruleo $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2 + \text{CoSn}(\text{OH})_6$	Produzione artigianale	2008	Co	1	Blu oltremare, Barite
Giallo di Cadmio CdS	Maimeri	2008	Giallo di cadmio	2	
Rosso di Cadmio $\text{CdS}(\text{Se})$	Maimeri	2008	Rosso di cadmio	1	Bianco di zinco, Gesso.
Verde di Cromo Cr_2O_3	Maimeri	2008	Verde di Cromo	2	Gesso

4.1.2 Spettrometria RAMAN

La tecnica di spettrometria Raman è una tecnica di tipo molecolare che permette di avere informazioni in termini di gruppi funzionali. L'identificazione delle sostanze analizzate si effettua tramite il confronto con spettri di riferimento standard. Oggi esistono molte librerie online [4][5] e molte pubblicazioni scientifiche [6] che permettono di confrontare i risultati ottenuti.

Le analisi Raman sono state effettuate utilizzando la testa micro-probe. La potenza sul campione è stata settata di volta in volta per ottenere un buon rapporto segnale rumore, con un range di potenza tra 1 e 10 mW, un tempo di acquisizione delle misure con range dai 5 ai 20 s. In alcuni punti per migliorare il rapporto segnale-rumore, si sono effettuate più accumulazioni. In seguito sono mostrati gli spettri, suddivisi per gamme cromatiche, acquisiti con il reticolo a 600lpmm (maggiore range spettrale).

BIANCHI

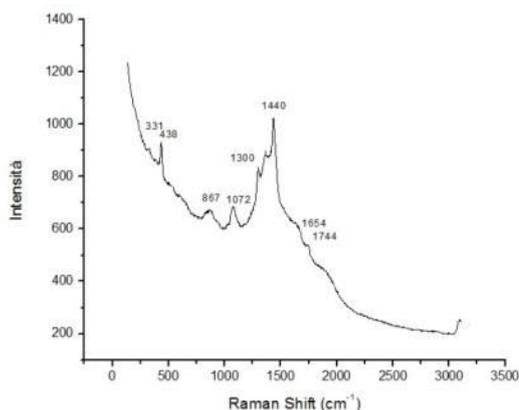


Figura 4.1 Spettro Raman Bianco di Zinco

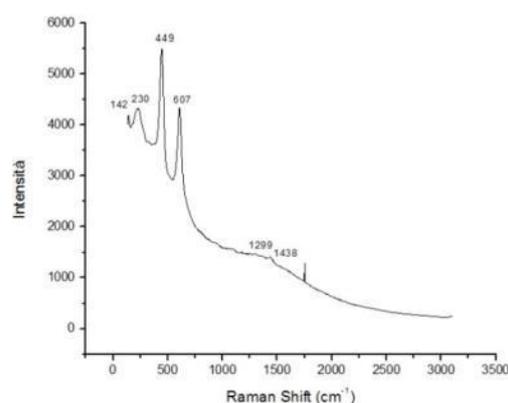


Figura 4.2 Spettro Raman Bianco di Titanio

BLU

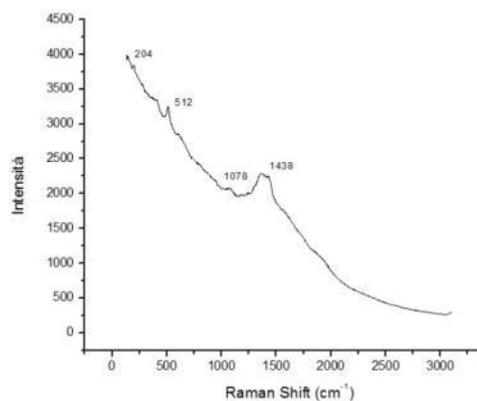


Figura 4.3 Spettro Raman Blu di Cobalto

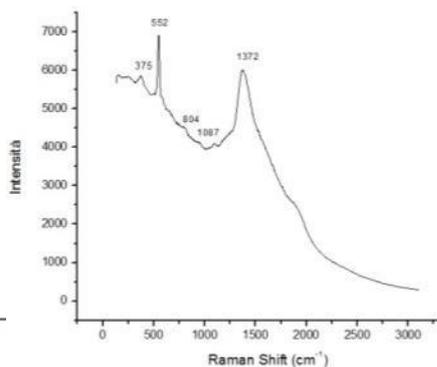


Figura 4.4 Spettro Raman Blu di Prussia

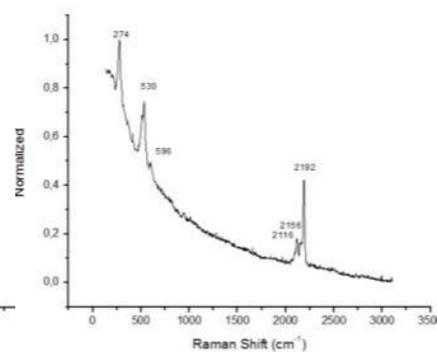


Figura 4.5 Spettro Raman Blu Oltremare

VERDE

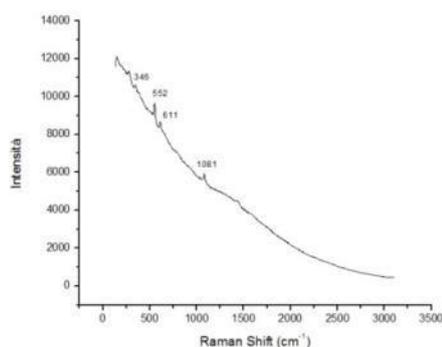


Figura 4.6 Spettro Raman Verde di Cromo

Nella tabella 4.3 sono riportate le bande Raman caratteristiche di ogni stesura pittorica analizzata.

Tabella 44.3 Risultati Raman

Campione	Bande Raman	Ref / note
Bianco di Zinco	438vs, 413w, 382w, 331m,	e-visart/ Zinc white PW 4 46300 (Kremer) sample2 L. Burgio, Robin J.H. Clark, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
Legante	867w(br), 1076w(br), 1300m, 1443 m, 1654 w, 1744 w	<i>Analytica Chimica Acta</i> 407 (2000) 261–274 http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn164/idn164.htm L. Burgio, Robin J.H. Clark, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
Bianco di Titanio (Rutilio)	607s, 449vs, 230 m(br), 142w	e-visart/Titanium white TiO ₂ rutile PW 6 46200 (Kremer)
Blu cobalto	616m, 519vs, , 413s,	e-visart /Cobalt blue medium 45710 (Kremer)/ sample 3
Blu oltremare	1085vw, 582sh, 552s	e-visart/Ultramarine blue light 45080 (Kremer)
Blu prussia	2156s, 2117sh, 2096m, 600w, 538s, 505sh, 274vs	e-visart/ 2Paris blue water soluble 45210 (Kremer)
Verde cromo	612w, 552vs, 349s, 297m	e-visart/Chrome oxide green (Winsor & Newton)/ sample 3

Lo spettro del bianco di zinco, oltre a mostrare le vibrazioni tipiche dell'ossido di zinco (438vs, 413w, 382w, 331m), permette anche di osservare la presenza del *medium* pittorico, in questo caso Olio di Lino (867w (br), 1076w (br), 1300m, 1443 m, 1654 w, 1744 w).

Per quanto riguarda il Bianco di Titanio, l'analisi Raman ha rilevato la presenza del Rutilio (607s, 449vs, 230 m(br), 142w).

Il biossido di Titanio, utilizzato come pigmento dal 1912, è un pigmento bianco caratterizzato da: alto potere coprente, alta stabilità alla luce, stabilità termica (resistenza termica di 200°C), la capacità di essere utilizzato in miscela con tutti gli altri pigmenti ed infine la sua tendenza ad essiccarsi rapidamente.[7]

Il biossido di titanio si può trovare in tre forme allotropiche ossia sotto forma di Rutilio, Anatasio e Brookite. Il pigmento può essere ricavato semplicemente dal minerale TiO_2 presente sotto forma di α -Rutilio, ma non nelle forme β -Anatasio e γ -Brookite, troppo rare per essere impiegate. In laboratorio può essere sintetizzato nelle forme Rutilio o Anatasio, ottenendo puro biossido di titanio o un composto di cristalli di solfato di Calcio e Bario, rivestiti da TiO_2 precipitato.[8] I primi colori erano composti da Anatasio mentre il Rutilio venne utilizzato solo a partire dal 1938 e fu disponibile in Europa solo dal 1945.[9]

Le stesure di Giallo di Cadmio, Rosso di Cadmio e Blu Ceruleo non sono state riportate in questo elaborato. Gli spettri Raman presentano un intenso segnale di fluorescenza che ha reso impossibile l'interpretazione.

4.1.3 Spettrofluorimetria UV-VIS

Nel 1982 Renè de la Rie fu la prima che applicò la spettroscopia di fluorescenza per la caratterizzazione non invasiva di materiali artistici come leganti, pigmenti e coloranti.[10]

Uno spettro di fluorescenza (o di emissione) è definito come la variazione dell'intensità di fluorescenza della specie, in funzione della lunghezza d'onda di emissione ad una data lunghezza d'onda di eccitazione. Lo spettro di emissione si ricava eccitando il campione ad una lunghezza d'onda fissa e nel registrare l'intensità di luce emessa in funzione della lunghezza d'onda di emissione. Il fluorimetro infatti ha due monocromatori, uno per selezionare le lunghezze d'onda in eccitazione, l'altro, posto a 90° rispetto alla sorgente luminosa, per selezionare le lunghezze d'onda in emissione.

Non tutte le molecole, una volta eccitate ritornano allo stato elettronico fondamentale tramite l'emissione di fotoni. Come spiegato nel capitolo 2, questa tecnica inizialmente è stata utilizzata solo per lo studio di coloranti organici e solo recentemente per gli studi sulla luminescenza dei pigmenti inorganici, in particolare ZnO e CdS(Se). Di seguito sono riportati gli spettri di fluorescenza analizzate.

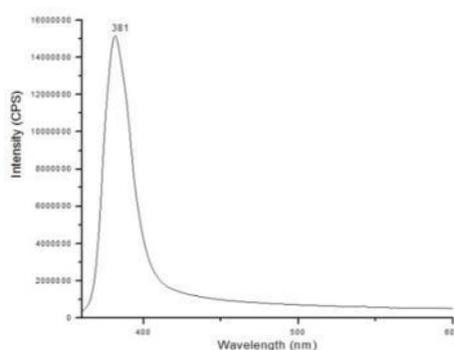


Figura 4.7 Spettro fluorescenza Bianco di zinco

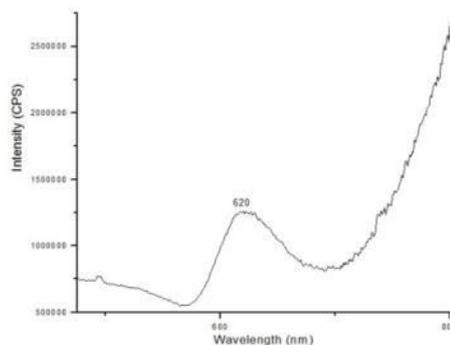


Figura 4.8 Spettro fluorescenza Rosso di Cadmio

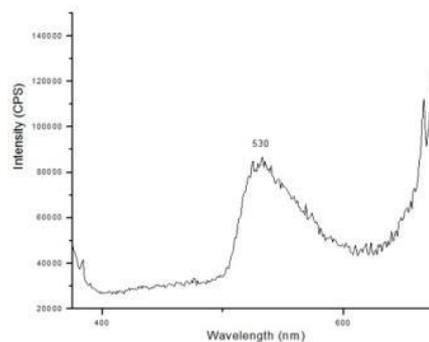


Figura 4.9 Spettro fluorescenza Giallo di Cadmio

Da letteratura è noto che l'ossido di Zinco presenta tre bande principali a 383, 410 e 510 nm [11]. La banda di emissione a basse lunghezze d'onda (383 nm) è dovuta alla banda di ricombinazione elettronica, mentre l'ampio picco di emissione nella regione del visibile (500-500 nm) può essere attribuito alle vacanze di ossigeno, conosciute come stati trappola [12]. Questo tipo di emissione viene chiamata emissione nel Verde. La fotoluminescenza dell'ossido di zinco è fortemente correlata alla struttura e all'orientazione dei cristalli.[13]

Recenti studi [14] hanno sottolineato come la diminuzione dell'intensità di emissione della fluorescenza dell'ossido di zinco sia dovuta alla copresenza di differenti composti chimici. Quando l'ossido di zinco è applicato su una superficie dipinta con un legante, l'emissione nel verde è generalmente indistinguibile dall'emissione del legante; tuttavia il band gap può essere attribuito come fingerprint della presenza dell'ossido di Zinco [15].

Il solfuro di Cadmio e il solfoselenuro di Cadmio, sono dei composti che presentano proprietà tipiche dei semiconduttori. Negli ultimi cinquanta anni, le proprietà fisiche della classe dei semiconduttori sono state ampiamente studiate a causa della loro importanza nelle nanoscienze e in molte altre applicazioni. [16]

La letteratura riporta che l'assorbimento delle particelle di CdSe nel bulk è tipicamente a 690 nm; quando però le particelle hanno dimensioni di circa 40 Å si ha uno shift della banda verso i 530 nm [17].

Il giallo di cadmio (CdS) presenta un Energia di band gap di 2.42 eV (513nm) a temperatura ambiente. Le prime transizioni sono dovute alla ricombinazione elettronica buca- elettrone, mentre le seconde transizioni (670-800 nm), sono dovute a difetti strutturali o impurità.

Da un punto di vista diagnostico è importante tener presente che i differenti pigmenti a base di cadmio emettono nella regione del NIR e possono essere ben distinti dai pigmenti rossi e gialli di natura organica per la loro tipica emissione nel visibile.[18]

4.2 Le opere di Milesi

Come illustrato nel capitolo 2 le tecniche di indagini utilizzate per lo studio dei materiali e della tecnica pittorica di Alessandro Milesi sono di tipo non invasivo. Questo tipo di tecniche sono basate sull'interazione tra radiazione elettromagnetica e superficie pittorica e a seconda del tipo di radiazione utilizzata si avranno informazioni differenti. Mentre le tecniche spettroscopiche Raman, ER FTIR, le tecniche di fluorescenza LIF e FLIM sono di tipo superficiale (penetrabilità di qualche micron), la fluorescenza raggi X è molto penetrante in quanto, a seconda dello spessore analizzato, può arrivare a rilevare anche gli elementi presenti nello strato preparatorio (2-5 micron).

Inoltre le opere in studio possono essere considerate come "sistema complesso" dato da pennellate multi-materiche costituite da legante, pigmento ma anche riempitivi di carica, plasticizzanti, tensioattivi, coagulanti. Nonostante la situazione d'analisi, si è comunque deciso di optare per un approccio non invasivo per dimostrarne l'efficacia.

Le opere analizzate sono 6 tele e 3 cartoni, realizzate tra il 1889 e il 1940, e non presentano lo stato di vernice di rifinitura.

Le opere sono state analizzate utilizzando il seguente protocollo:

- **Documentazione Fotografica** (Riprese in Luce diffusa, luce radente, luce trasmessa, osservazioni macro e microscopiche)
Tramite queste prime serie di riprese fotografiche è stato documentato lo stato conservativo dell'opera ed è stato messo in evidenza il *ductus* pittorico dell'artista.
- **Tecniche di Imaging** (Riflettografia IR, Riflettografia UV, Falso-Colore Riflesso)
Tramite queste tecniche di Imaging si possono osservare eventuali disegni preparatori, pentimenti, vernici, eventuali restauri.
- **Analisi Elementale (XRF)**
Quest'analisi permette la caratterizzazione degli elementi costituenti le pitture utilizzate dall'artista.
- **Analisi spettroscopiche (ER-FTIR, Raman)**
Permettono la caratterizzazione dei gruppi funzionali /classi di cui è composto il materiale oggetto di analisi
- **FLIM-LIF**
FLIM è una tecnica sperimentale che permette di osservare i diversi tempi di vita della fluorescenza di alcuni pigmenti, come ad esempio ZnO e CdS(Se), e permette anche di mapparne la loro distribuzione nell'opera. LIF, invece, è una tecnica che permette di acquisire spettri di emissione di fluorescenza.

Di seguito si riportano i risultati ottenute opera per opera in ordine cronologico.

4.2.1 Popolana con secchio (1889)

Numero inventario museo: 1904
Titolo: <i>Popolana con secchio</i>
Oggetto: Dipinto
Materia e tecnica: Olio su tela, 58x36 cm
Datazione: 1889
Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna
Note: tela di tipo industriale in quanto la preparazione giunge fine al margine esterno della tela e sembra pertanto che sia stata ricavata da tele di dimensioni maggiori vendute probabilmente al metraggio.[19]



Figura 4.10-11-12 Figura femminile con secchio e scorcio di canale veneziano, fotografie in luce visibile e in luce trasmessa



Figura 4.13-14-16 Fotografia in luce radente e particolare

L'osservazione in luce radente permette di esaminare la superficie dell'opera enfatizzando i volumi e permettendo così di leggere il *ductus* pittorico dell'artista. Nel particolare riportato possiamo vedere come l'artista utilizzi una tavolozza più diluita per il fondo e per definire le quinte architettoniche; mentre predilige una pittura più corposa e materica per i particolari come la rosa tra i capelli o le nuvole sul fondo.

Riflettografia IR e IR-Falso colore



Figura 4.16-17 Riflettografia IR (Filtro 850 nm) e immagine in falso colore riflesso

La riflettografia IR non ha messo in evidenza il disegno preparatorio questo confermerebbe quanto riportato in letteratura [20]. E' noto che Milesi generalmente non realizzasse un disegno preparatorio dettagliato ma piuttosto tracciava delle linee che lo aiutavano nella realizzazione dell'opera che veniva creata direttamente con pennellate di colore. Questa analisi però, non ci permette di escludere che l'artista abbia utilizzato, per tracciare il disegno preparatorio, un materiale trasparente alla radiazione IR, come ad esempio la sanguigna o le terre rosse, non individuabili con questa tecnica [21]. L'immagine in falso colore non ha fornito informazioni aggiuntive.

Riflettografia UV

Data l'assenza di particolari e significative zone di fluorescenze, la riflettografia UV non ha messo in evidenza né la presenza di vernice protettiva, utilizzata come strato finale, né di ridipinture, né si è osservata la presenza di materiali aventi particolari fluorescenze che potessero dare informazioni sulla tavolozza dell'artista.

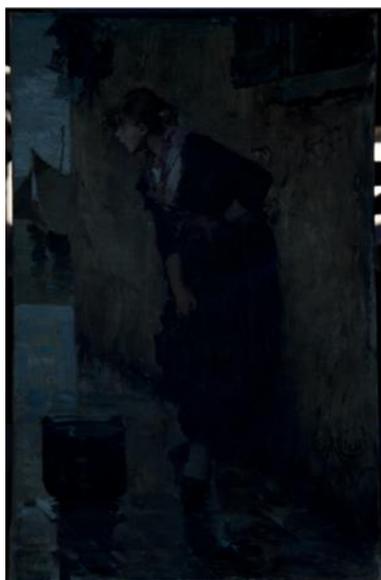


Figura 4.18 Riflettografia UV

Al fine di riuscire ad estrapolare un buon numero di informazioni sui materiali utilizzati dall'artista veneziano, sono stati presi numerosi punti di misura con ognuna delle diverse tipologie di indagine utilizzate. In questo elaborato vengono riportati i risultati più significativi di ogni singola metodologia.

Nella figura 4.19 sono riportati tutti i punti di misura oggetto di analisi, questa schematizzazione verrà utilizzata anche per le opere seguenti: XRF in blu, ER-FTIR in Rosso, Spettrometria Raman in Verde, LIF in Arancio e FLIM (cerchio area circolare azzurra).



Figura 4.19 Punti di misura

Nella tabella 4.4, invece, sono indicati i punti rappresentativi di ogni singola opera: per una maggior facilità nel trattamento dei dati, i punti sono stati suddivisi in gamme cromatiche in modo da tale che, oltre alla caratterizzazione di ogni singolo pigmento, si possa studiare anche l'evoluzione dei materiali utilizzati dall'artista.

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco 1	Mil.01.01	X5	R5- R6			Nuvole sx
Bianco 2	Mil.01.08	X1	R4	L3	Zona viso	pavimentazione
Incartrato	Mil.01.10	X2	R2		Zona viso	viso
Rosso	Mil.01.12	X3	R1	L2	Zona Viso	scialle

Tabella 4.4 Punti di misura

BIANCHI

Sono stati analizzati differenti punti aventi colorazione bianca. Lo studio si è soffermato però su due aree in particolare, come descritto in tabella 4.4:

In figura 4.20 sono riportati gli spettri ER-FTIR relativi ai due punti di misura effettuati nelle due aree di interesse.

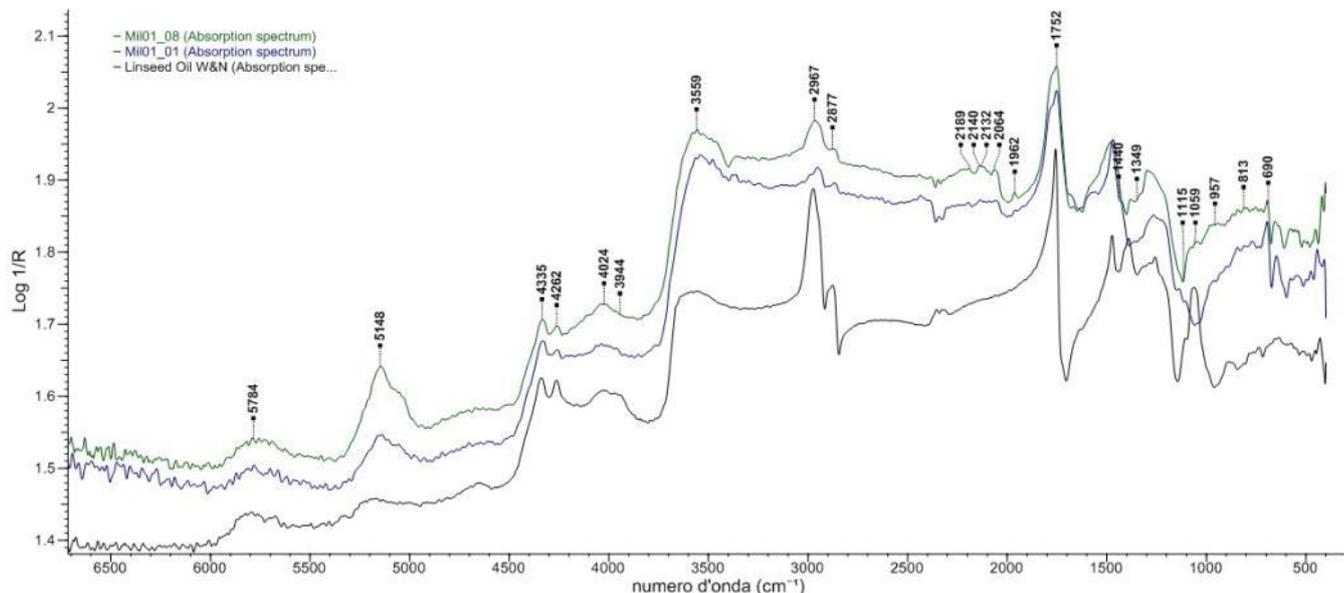


Figura 4.20 Confronto tra lo spettro ERFTIR Mil.01.01(blu) e Mil.01.08(verde) e lo spettro standard dell'olio di lino (W&N)(nero)

L'analisi ER-FTIR ha messo in luce la presenza di materiale di natura organica, presumibilmente di natura lipidica. Dal confronto con uno spettro di riferimento (olio di lino della ditta Winsor&Newton) si è appurato che si tratta di un olio siccativo utilizzato come *medium* pittorico.

L'olio è uno dei leganti più utilizzati nella storia dell'arte. Utilizzato per la prima volta dall'artista fiammingo Van Eyck (1390ca.-1441), e importato in Italia da Antonello da Messina, è ancora oggi uno dei leganti preferiti dagli artisti.

Gli oli utilizzati per mescolare i pigmenti sono detti "oli siccativi" poiché asciugando formano una pellicola flessibile e resistente all'acqua [22]. Dal punto di vista chimico sono composti da trigliceridi, ossia una molecola formata dall'unione di un glicerolo con tre molecole di acido grasso. I principali acidi grassi presenti sono di tipo Oleico, Linoleico, Linolenico, Miristico, Laurico, Palmitico e Stearico. Questi acidi grassi si differenziano per numero di atomi di carbonio e per la presenza di doppi legami (gli acidi Oleico, Linoleico e Linolenico sono acidi insaturi con, rispettivamente, uno, due e tre doppi legami lungo la catena). E' proprio la presenza dei doppi legami che conferisce la siccatività all'olio. Il processo d'essiccamento è il risultato di reazioni a catena, influenzate da diversi fattori, quali ossigeno, luce, presenza di metalli con più siti di valenza, trattamenti termici preliminari e spessore del film [23].

La velocità della polimerizzazione può essere influenzata sia dalla presenza di elementi catalizzatori come Zinco, Piombo, Manganese e Ferro sia per effetto foto-ossidativo [24].

Durante l'essiccamento del film pittorico avvengono quindi contemporaneamente processi di polimerizzazione e reazioni di scissione di legami e frammentazione delle catene degli acidi grassi con la formazione di acidi di carbossilici e prodotti volatili (aldeidi e chetoni che conferiscono il classico odore acre degli oli siccativi). Gli acidi carbossilici in presenza di metalli come Piombo, Zinco e Alluminio possono saponificare formando sali ionici. La presenza di carbossilati è un marker per identificazioni di oli invecchiati. Come già accennato nel Capitolo 1 e nel capitolo 2, la presenza di saponi metalli però, potrebbe essere dovuta anche dall'utilizzo di colori moderni in

tubetto. Per migliorare le proprietà reologiche, chimico-fisiche ed estetiche delle pitture, ed abbassare i costi di produzione, le case produttrici di colori inserivano all'interno della formulazione moltissimi additivi: iniziatori per catalizzare i processi di polimerizzazione; stearati metallici per stabilizzare e per facilitare la dispersione del pigmento nel legante (stearati metallici) o riempitivi inorganici (carbonato di calcio, caolino ecc) [25]. Studi effettuati su pitture moderne hanno dimostrato che spesso questi erano additivati in pasta già durante il processo di produzione sotto forma di tensioattivi per modificare le interazioni olio-pigmento. [26]

L'esistenza di stearati metallici può essere valutata tramite l'analisi di spettrometria IR portatile. Studi hanno provato che è possibile osservare le vibrazioni attribuibili allo stretching asimmetrico del C=O dei carbossilati nella regione che va tra i 1630 e 1520 cm^{-1} [27].

Anche la presenza di specie ossidate, prodotte in seguito a un degrado di tipo fotochimico, può essere rilevata tramite l'analisi ER-FTIR: come riportato in letteratura negli spettri si può osservare un allargamento della banda relativa allo stretching del C=O a 1750 cm^{-1} verso numeri d'onda maggiore con la formazione di un picco spalla a circa 1780 cm^{-1} attribuibile alle presenza di carbossilati liberi [28].

Nella Tabella 4.5 sono riportate le tipiche vibrazioni di legame dell'olio di lino.

Numero d'onda (cm^{-1})	Vibrazione	
5796	-CH	
5143	$\nu_1/\nu_3 \text{ OH} + \nu_2\text{OH}$	
2973	CH_3_{str}	Acidi grassi
2877	CH_2_{str}	Acidi grassi
1752	$\text{C}=\text{O}_{\text{str}}$	Acidi grassi
1633	C=C	Acidi grassi
1440	C-O asy-str	Acidi grassi

Tabella 4.5 vibrazioni olio siccativo

Tutti gli spettri analizzati mostrano una banda molto intensa a circa 1750 cm^{-1} relativa allo stretching del C=O. La presenza di un picco spalla a 1780 cm^{-1} è associabile a prodotti di degrado del medium pittorico [29]. Un'ulteriore conferma della presenza di materiale organico è confermato anche dalle bande a circa 2973 e 2877 cm^{-1} relative rispettivamente allo stretching dei CH_2 alifatici. La banda a $\approx 1430 \text{ cm}^{-1}$ è relativa alla ν_3 dello stretching asimmetrico del (CO_3^{2-}).

Nella regione intorno a 3559 cm^{-1} sono presenti picchi relativi allo stretching degli -OH. La presenza di questo segnale, assieme alla presenza dei picchi a circa 2430 cm^{-1} e 1048 cm^{-1} , ascrivibili alle $\nu_1+\nu_3$ dei (CO_3^{2-}), fanno ipotizzare la presenza di Idrocerussite (o Biacca) [30]. Tale ipotesi è confermata dalla presenza di Piombo rilevata tramite l'analisi XRF e dall'analisi di spettrometria Raman. Lo spettro Raman, infatti, mostra il tipico picco a 1050 cm^{-1} della biacca [31].

La Biacca, carbonato basico di Piombo (PbCO_3) \cdot Pb(OH)_2 , (di composizione analoga al minerale Idrocerussite), è uno dei pigmenti bianchi più utilizzato nella storia dell'arte infatti venne utilizzato come pigmento dagli Egizi fino alla seconda metà del 1900, quando il suo uso venne vietato a causa della tossicità del Piombo. La fama meritata e mai totalmente scomparsa è dovuta alle sue qualità: bianco dal tono caldo, ottimo potere coprente, alto indice di rifrazione e la capacità, a causa della presenza di Pb, di accelerare i processi di essiccazione degli oli siccativi con la formazione di saponi di Piombo. Nei punti finora analizzati non è stato possibile riscontrare la presenza di saponi metallici in quanto questi potrebbero essere in una percentuale al di sotto del limite di rilevabilità (<4%) e quindi non facilmente rilevabili dallo strumento.

Intorno ai 1060 cm^{-1} è presente una larga banda generalmente associata alle vibrazioni di legame dei solfati; insieme alla presenza dei picchi a 1962-2064-2132-2189 cm^{-1} ipotizzare l'utilizzo di Barite (BaSO_4) (Figura 4.20). Tale ipotesi è confermata dalla presenza di Bario rilevata tramite analisi XRF [32]

Nonostante vari autori pongano l'introduzione della Barite nel campo artistico verso la fine del XVIII sec, il suo utilizzo venne citato da Agricola già alla fine del XVI sec [33]. Per il suo scarso potere coprente, la sua scarsa opacità, e la tendenza a dare un tono grigio in miscela con un legante lipidico, la Barite non venne mai considerata un vero e proprio pigmento. Chiamata anche Bianco Fisso è stato quindi utilizzato soprattutto come carica, come supporto per lacche e in miscela con altri pigmenti in quanto estremamente stabile all'aria e alla luce e compatibile con tutti i pigmenti.

Da fonti storico-artistiche [34] è noto che a Venezia si utilizzava la biacca addizionata a Barite ($BaSO_4$) per la realizzazione dello strato preparatorio; infatti, tale pigmento veniva chiamato anche Bianco di Venezia (miscela 1:1 di Barite e Biacca).

Per determinare con precisione se la Barite è nello strato preparatorio o si trova come filler, si dovrebbe ricorrere a un'analisi di tipo stratigrafico che prevede però campionamenti e quindi esula dagli scopi di questo elaborato.

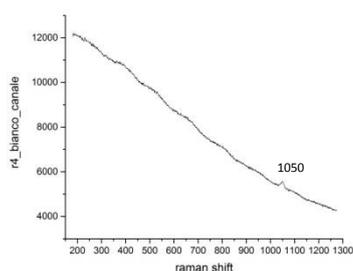


Figura 4.21 Spettro Raman R4

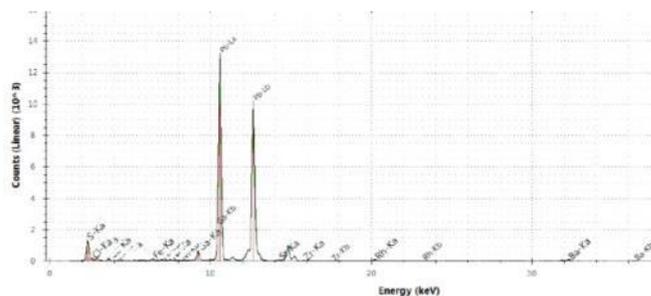


Figura 4.22 Spettro XRF X5

Dominanti: S, Pb

Presenti: Ba

Tracce: Ca, Cl

INCARNATI

Lo spettro ER-FTIR relativo all'incarnato presenta riscontranti assorbimenti simili a quelli osservati negli spettri dei bianchi. Anche in questo caso si è riscontrata la presenza di: Barite ($BaSO_4$), Biacca ($PbCO_3$)₂· $Pb(OH)_2$, e Olio siccativo come legante.

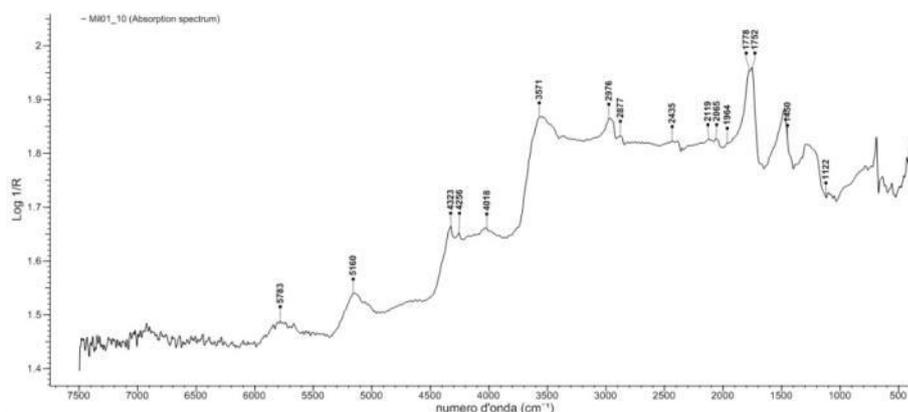


Figura 4.23 Spettro ER-FTIR Mil.01.10

Questa tipologia di analisi non ha permesso però l'identificazione dei pigmenti rossi miscelati a pigmenti bianchi per gli incarnati. Tali pigmenti sono stati caratterizzati per mezzo dell'analisi XRF e Raman. L'analisi XRF ha

rivelato, oltre alla presenza di Piombo e Bario, anche Mercurio, ciò fa ipotizzare che la colorazione rossa è dovuta all'utilizzo del Vermiglione (HgS). Tale pigmento è stato caratterizzato anche tramite l'analisi Raman. Nello spettro Raman (Figura 4.24), pur contraddistinto da forte fluorescenza per la presenza del legante ad olio, sono infatti presenti i tipici picchi a 253 e 343 cm^{-1} [35].

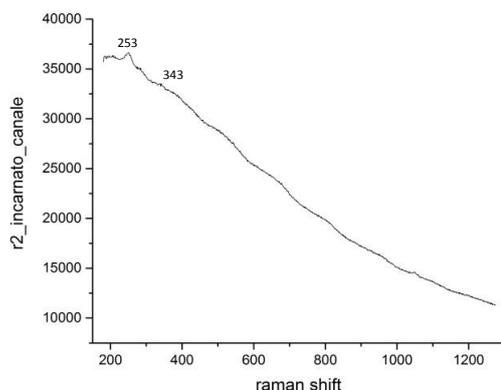


Figura 4.24 Spettro Raman R2

Il Cinabro (HgS) in epoca romana godeva "*inter pigment magna auctoritaris*" ed era considerato una sostanza sacra, con la quale si dipingeva la faccia di Giove nella festività. In campo artistico veniva utilizzato nel XVI sec in Grecia, in Asia probabilmente molto prima. Nonostante il minerale sia presente in molte parti del mondo, come testimoniato da Teofrasto (371 a.C.-287 a.C.), Plinio (79 d.C.) e Vitruvio (80 a.C.-15 d.C.), le vene sono poco abbondanti e impure. Per questo motivo il Vermiglione (controtipo sintetico) veniva prodotto già in epoca post-classica, con un processo a secco inventato in Cina ed esportato in occidente dagli Arabi [36].

Dal 1900 in poi il Vermiglione fu sostituito, nella maggior parte delle applicazioni, dal Rosso di Cadmio (CdS(Se)).

ROSSI

Come visto per gli incarnati, la caratterizzazione del pigmento rosso è stata possibile per mezzo dell'analisi Raman e l'analisi elementare XRF. L'analisi XRF ha riscontrato i seguenti elementi dominanti: Piombo, Zolfo, Bario e Mercurio (Figura 4.26). La presenza di Mercurio permette di ipotizzare che il colore rosso utilizzato dal pittore sia Vermiglione (HgS). Tale ipotesi è confermata dallo spettro Raman, in cui sono ben visibili i picchi relativi al Vermiglione: 253 e 343 cm^{-1} come riportato in precedenza (Figura 4.25).

Lo spettro ER-FTIR relativo al punto con colorazione rossa presenta le vibrazioni di legame dei composti ritrovati precedentemente ossia: Biacca ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), Barite (BaSO_4) avvalorando così i dati ottenuti dalle misure di fluorescenza X. L'analisi spettroscopica IR FTIR ci ha permesso di determinare il legante di natura lipidica.

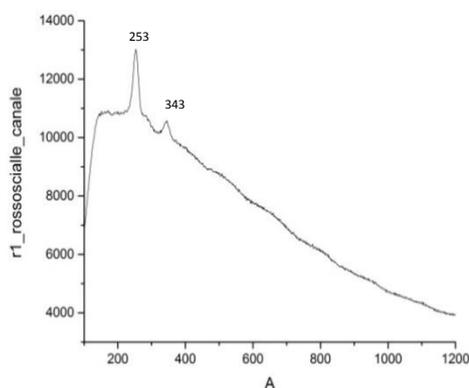


Figura 4.25 Spettro Raman R1

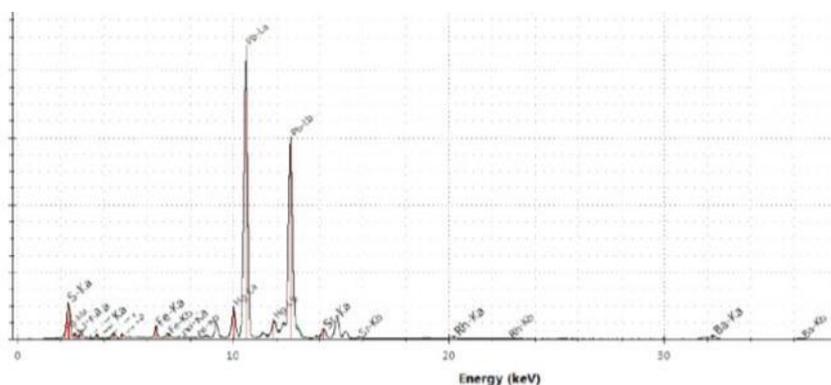


Figura 4.26 Spettro XRF X5

Dominanti: Zn, Pb

Tracce: Ba, Hg

FLIM

L'analisi FLIM è stata condotta su due punti differenti dell'opera: nella parte alta all'altezza del viso (Figura 4.17) e nella parte bassa all'altezza del secchio ai piedi della figura femminile rappresentata nel dipinto (Figura 4.28). Le immagini, elaborate per mezzo di Matlab, rappresentano delle mappe: nella prima immagine sono differenziati, secondo la scala cromatica riportata accanto, i diversi tempi di decadimento in funzione di Tau, nella seconda si osserva il decadimento del tempo di vita della fluorescenza in funzione dell'ampiezza, mentre la terza è un'immagine formata dalla sovrapposizione della prima con la seconda.

Entrambe le aree analizzate non presentano tempi di decadimento lunghi (come mostrato dalla legenda, l'ordine di grandezza è di pochi ns) che facciano ipotizzare la presenza di elementi semiconduttori. Come spiegato nel capitolo 2, ZnO e CdS(Se) mostrano alcune proprietà dei semiconduttori, proprio per tal motivo presentano un band gap di emissione dell'ordine dei ps a causa della ricombinazione elettronica tra la banda di valenza e quella conduzione.

Tale analisi è in linea con le altre tecniche diagnostiche utilizzate in quanto in questa opera non è stata mai riscontrata la presenza di elementi semiconduttori.

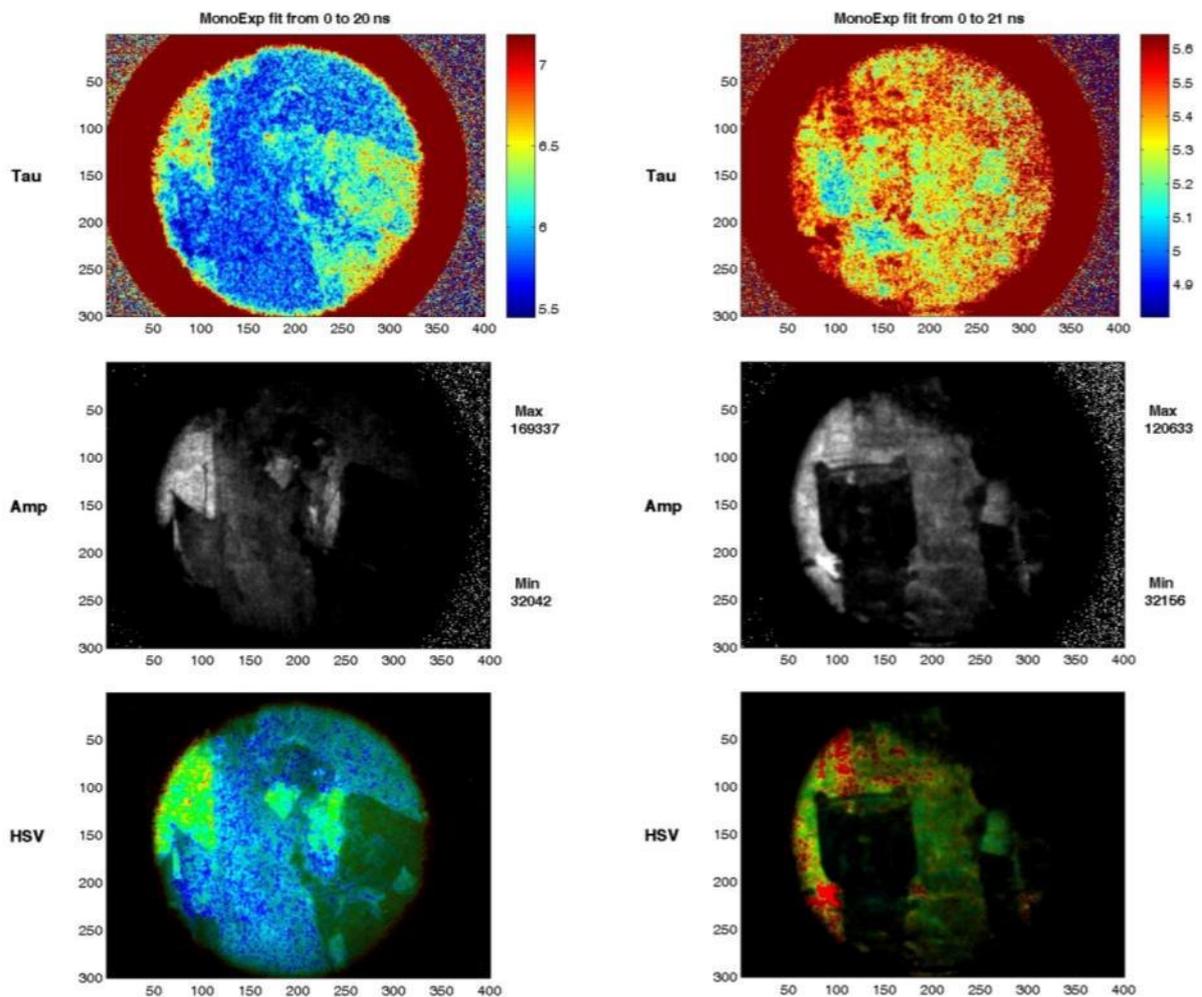


Figura 4.27-28 FLIM

4.2.2 Puttino(1897)

Numero inventario museo: 1909- Cl. I n. 1966
Titolo: <i>Puttino</i>
Oggetto: Dipinto
Materia e tecnica: Olio su tela, 46x28
Datazione: 1897
Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna
Note: Tela molto sottile. Sembra sia stato rifoderata dallo stesso artista (si noti il particolare della dedica con firma)



Figura 4.29-30-31-32 Puttino neonato con particolari

L'opera in studio, come si può osservare dalle fotografie sopra riportate, è composta da due tele differenti che, vista la continuità del tratto calligrafico, molto probabilmente sono state unite dallo stesso artista.

Riflettografia IR e IR-Falso colore



Figura 4.33-34 Riflettografia IR (Filtro 850 nm) e immagine in falso colore

L'immagine IR non mostra alcun disegno sottostante o eventuali pentimenti. Come per l'opera precedentemente analizzata, l'immagine in falso colore riflesso non permette di avere nessuna informazione aggiuntiva.

Riflettografia UV

La riflettografia UV non ha evidenziato alcuna fluorescenza caratteristica; inoltre, non è stata rilevata di uno strato di vernice finale.



Figura 4.35 Riflettografia UV

Anche per questa seconda opera, si è deciso di trattare solo i punti significativi.



Figura 4.36 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco 1	Mil.02.03	X1	R1	L3	Zona viso	Bavaglino
Rosso	Mil.02.02	X3	R2	L4	Zona viso	vestitino
Giallo1		X2			Zona autografa	scritte
Giallo 2		X5		L1	Zona scritte	Scritta chiara
Giallo 3		X4		L2	Zona scritte	firma

Tabella 4.6 Punti di misura

BIANCHI

L'analisi elementare di fluorescenza X ha permesso di determinare la presenza di Zinco, Piombo e Calcio come elementi dominanti.

L'analisi spettroscopica ER-FTIR ha permesso di individuare, in accordo con i risultati ottenuti con le altre metodologie, la presenza di gesso e del legante di natura lipidica.

Nello spettro si possono osservare le tipiche vibrazioni di legame attribuibili agli oli siccativi a 2946- 2866- 1745- 1450 cm^{-1} e il picco spalla a 1789 cm^{-1} attribuibile alla presenza di carbossilati liberi. Il picco a 2110 cm^{-1} potrebbe essere attribuito agli overtones del gesso (Figura 4.39). Tramite quest'analisi non è stato possibile però riscontrare la presenza della biacca, individuata sia dall'analisi XRF (tramite l'individuazione del Pb) sia dall'analisi Raman.

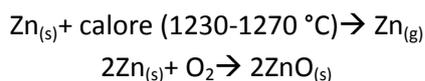
Lo spettro Raman mostra, infatti, il tipico picco a 1050 cm^{-1} attribuibile alla Biacca [37].

Nello spettro LIF, invece si può osservare, il picco relativo alla fluorescenza dell'ossido di zinco a 383 nm (Figura 4.38). Il picco a 355 nm è il picco relativo al Laser utilizzato, mentre la larga banda a 506 nm potrebbe essere associata alla presenza di impurezze non determinate. Conosciuto e utilizzato già nell'antica Roma nel I sec d.C., l'ossido di zinco venne messo in commercio per la prima volta dalla Winsor&Newton nel 1834 con il nome di Bianco Cinese. In natura è presente sotto forma di Zincite (Zn, MnO), ma tale minerale non è stato mai utilizzato per la produzione del pigmento a causa delle impurità di ferro e manganese che gli conferiscono una colorazione rossastra [38].

I due principali metodi di sintesi dell'Ossido di Zinco sono: il metodo indiretto o Francese e il metodo diretto o Americano.

Il metodo indiretto (Francese), sviluppato tra il 1840 e il 1850, prevede l'iniziale sublimazione dello zinco metallico in crogioli di argilla(o ghisa) portati ad una temperatura di 1230-1270 °C all'interno di una fornace ermetica. Quando il crogiolo viene esposto all'aria, il flusso di color bianco verdastro si ossida, dando origine ad una nuvola bianca, che viene convogliata in un condotto di raffreddamento ad una temperatura inferiore a 100 °C, e raccolta in camere adibite a tale scopo [39].

Le reazioni coinvolte nel processo sono:



Anche il Marcucci [40], nel suo trattato pubblicato nel 1813, riporta uno dei metodi di sintesi: “[...] fondere il metallo in un crogiuolo posta sopra dei carboni accesi un poco inclinato da una parte, nel mentre che lo zinco si fonde, viene ad infiammarsi per cui il metallo ossidandosi si attacca alle pareti del crogiuolo in fiocchi lanuginosi bianchi, li quali si raccolgono, si lavano, e si serbano all'uso. Ma per averli di un bel bianco, è necessario che lo zinco sia puro, e se mai non lo fosse, si depura con fonderlo, e gettarvi sopra un poco di fiori di solfo, li quali si uniscono al ferro, che rendeva lo zinco impuro.”

Il metodo diretto (americano) utilizza minerali contenenti Zinco come Franklite ((Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺)(Fe³⁺, Mn³⁺)₂O₄), Willemite (Zn₂SiO₄), Sfalerite (ZnS) e Zincite ((Zn, Mn)O), che vengono tritati, mescolati assieme a carbone, portati a fusione per ottenere, a contatto con l'aria, la riossidazione dello zinco come nel metodo indiretto. [41]

A differenza del metodo indiretto, in cui si formano particelle più fini e pure, nel metodo americano, l'ossido di zinco che si forma presenta molte impurità date da polveri, residui, fuliggine, ossidi di varia natura che compromettono la sua purezza [42].

L'ossido di zinco ottenuto col processo Americano è caratterizzato da un'elevata presenza di cristalli aciculari, mentre quello francese presenta cristalli dalla forma nodulare/granulare di dimensioni più ridotte.

Dal confronto dei dati ottenuti con le diverse tecniche è stata quindi ipotizzata la compresenza di Bianco di Zinco (ZnO), Biacca e Gesso e il legante di natura lipidica.

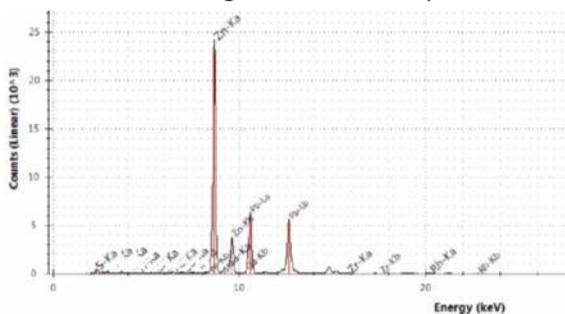


Figura 4.37 Spettro XRF X1

Dominanti: Zn, Pb

Tracce: Ca

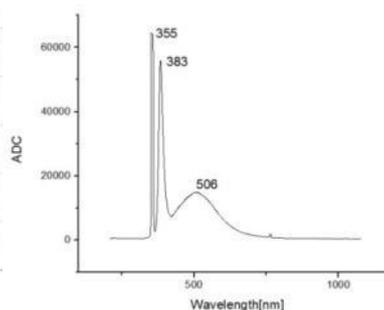


Figura 4.38 Spettro LIF L3

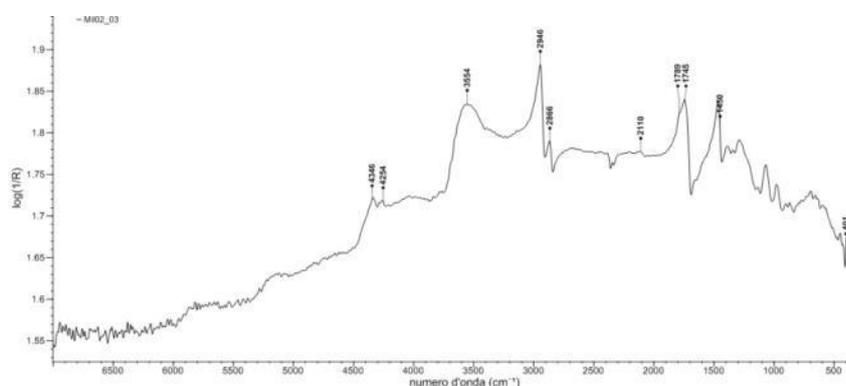


Figura 4.39 Spettro ER-FTIR Mil.02.03

ROSSO

Per la caratterizzazione del colore rosso utilizzato dall'artista sono stati di notevole importanza le informazioni ottenute tramite l'analisi XRF (Figura 4.40) e l'analisi Raman.

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di Zinco, Piombo, Mercurio e Calcio. In accordo con le precedenti analisi e con i dati ottenuti si ipotizza quindi la presenza di Ossido di Zinco, Biacca, Vermiglione e Gesso.

La presenza del pigmento rosso è stata confermata dallo spettro Raman presenta grazie ai tipici picchi a 253 e 343 cm^{-1} attribuibili al Vermiglione (Figura 4.41).

Nello spettro ER-FTIR, anche se rumoroso, sono comunque ben visibili le bande attribuibili alle vibrazioni di legame del gesso, della biacca, del legante lipidico e il picco spalla a 1779 cm^{-1} attribuibile a un degrado di tipo fotochimico.

I picchi a 3620-3691-3538 cm^{-1} sono attribuibili allo stretching degli -OH. La presenza di questo segnale, assieme alla presenza dei picchi a circa 2429 cm^{-1} , ascrivibili alle $\nu_1 + \nu_3$ dei $(\text{CO}_3)^{2-}$, fanno presumere la presenza di Biacca. A 2113 cm^{-1} è possibile osservare la presenza di un picco attribuibile agli overtones dei solfati idrati in particolare del gesso [43].

Inoltre è stata riscontrato l'utilizzo di un olio siccativo come legante. Nello spettro è presente una banda molto intensa a circa 1745 cm^{-1} relativa allo stretching del C=O; inoltre, è possibile osservare la presenza di un picco spalla a 1780 cm^{-1} associabile a prodotti di degrado del medium pittorico, come rilevato per il caso precedente.

Un'ulteriore conferma della presenza di materiale organico è data dalle bande a circa 2946 e 2868 cm^{-1} relative agli stretching dei CH_2 alifatici. La banda a $\approx 1430 \text{ cm}^{-1}$ è invece relativa alla ν_3 dello stretching asimmetrico del (CO_3^{2-}).

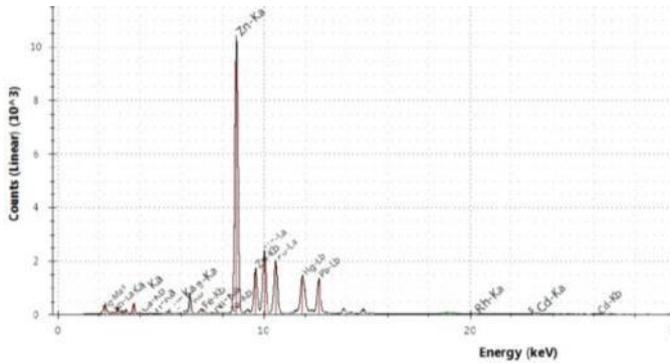


Figura 4.40 Spettro XRF X3

Dominanti: Zn, Pb, Hg

Tracce: Ca

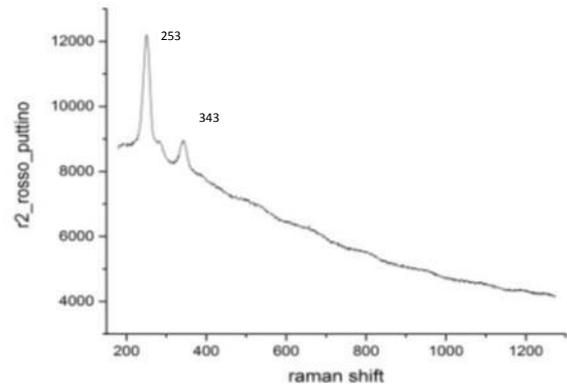


Figura 4.41 Spettro Raman R2

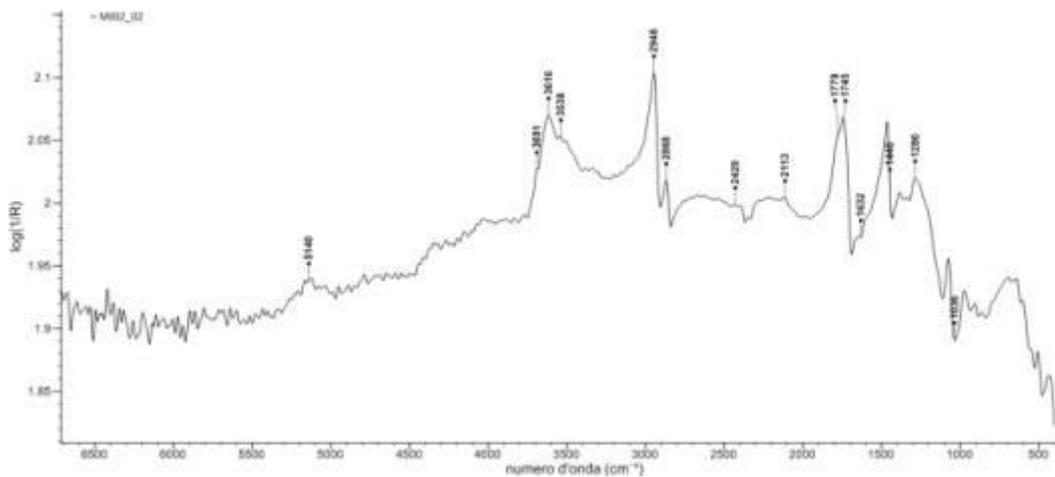


Figura 4.42 Spettro ER-FTIR Mil.02.02

Le ipotesi sulla presenza dello Zinco, rilevata tramite l'analisi XRF, possono essere differenti:

- Lo zinco, presente sotto forma di ossido di Zinco, si trova miscelato con il Vermiglione
- La radiazione X utilizzata per innescare il fenomeno di fluorescenza, essendo molto penetrante, potrebbe aver rilevato l'elemento in uno strato più profondo. Per confermare tale ipotesi si dovrebbe ricorrere all'analisi di micro-prelievi.

GIALLI

Dai dati ottenuti per mezzo dell'analisi XRF (Figura 4.43) e dalla LIF (Figura 4.44) è possibile confermare che in tutti i gialli analizzati è presente l'Ossido di Zinco. L'analisi XRF ha inoltre rilevato la presenza di elementi legati alla colorazione gialla, come il ferro. Non si esclude pertanto l'ipotesi che il colore utilizzato sia una miscela data da Ocra gialla ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e Bianco di Zinco.

Solitamente l'ocra gialla è una miscela di ossidi e/o ossidi idrati di Fe(III) come goetite FeOOH , ferridrite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Alcuni autori la descrivono come limonite $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

A causa di problemi di rugosità dovuti alla superficie pittorica e ai fenomeni di scattering, gli spettri ER-FTIR relativi a questi punti non permettono di ottenere informazioni apprezzabili. Tale problema è stato riscontrato anche con le misure Raman: gli spettri infatti presentavano una forte fluorescenza e quindi non utili per l'identificazione dei pigmenti gialli della tavolozza dell'artista.

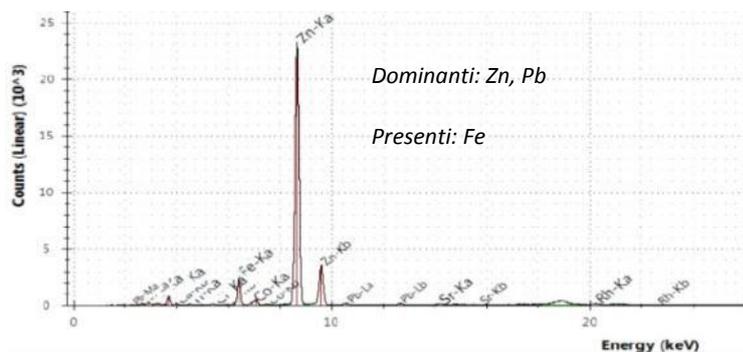


Figura 4.43 Spettro XRF X4

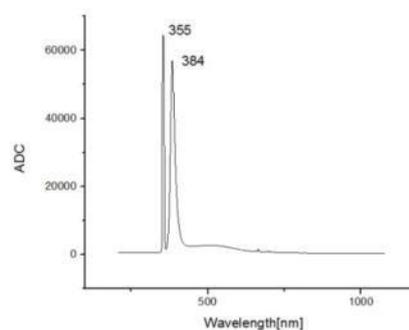


Figura 4.44 Spettro LIF L2

FLIM

Le immagini FLIM mostrano alcune zone caratterizzate da un decadimento di fluorescenza con tempi lunghi (in rosso). Questo fenomeno potrebbe essere dovuto al fatto che è presente l'ossido di Zinco (Figure 4.45-46). Studi effettuati sull'opera di Van Gogh [44] "*Les bretonnes et le pardon de pont aven*" hanno mostrato come l'ossido di Zinco si comporti da semiconduttore a causa degli strati trappola dovuti a difetti intrinseci e estrinseci del cristallo.

I difetti presenti nel reticolo cristallino o la presenza di impurezze, dovute a processi produttivi, possono dare origine a lacune elettroniche, e la successiva ricombinazione induce la formazione di livelli "extra" di energia che possono causare emissione radiativa, e quindi tempi di decadimento differenti. La cinetica di decadimento della fluorescenza è influenzata granulometria delle particelle e dalla presenza di impurezze date dai processi produttivi; inoltre anche le variazioni di pH e di temperatura possono influire sui valori di τ .

Il decadimento di fluorescenza osservato sull'opera di Milesi "*Puttino neonato*" sembra avere un comportamento intermedio (100 ns) tra l'opera "*Figura femminile con secchio e scorcio sul canale veneziano*", precedentemente analizzata, e "*les bretonnes et le pardon de pont aven*" di Van Gogh. Il motivo di questo diverso comportamento ancora non è stato definito, un'ipotesi plausibile per spiegare tale fenomeno potrebbe essere associato a cambiamenti della struttura chimica dovuti alla presenza di altre sostanze (quenching)(Ossido di ferro?).

Il quenching di fluorescenza, o spegnimento, è la diminuzione dell'emissione di fluorescenza che avviene per effetto di una seconda sostanza chiamata quencher.

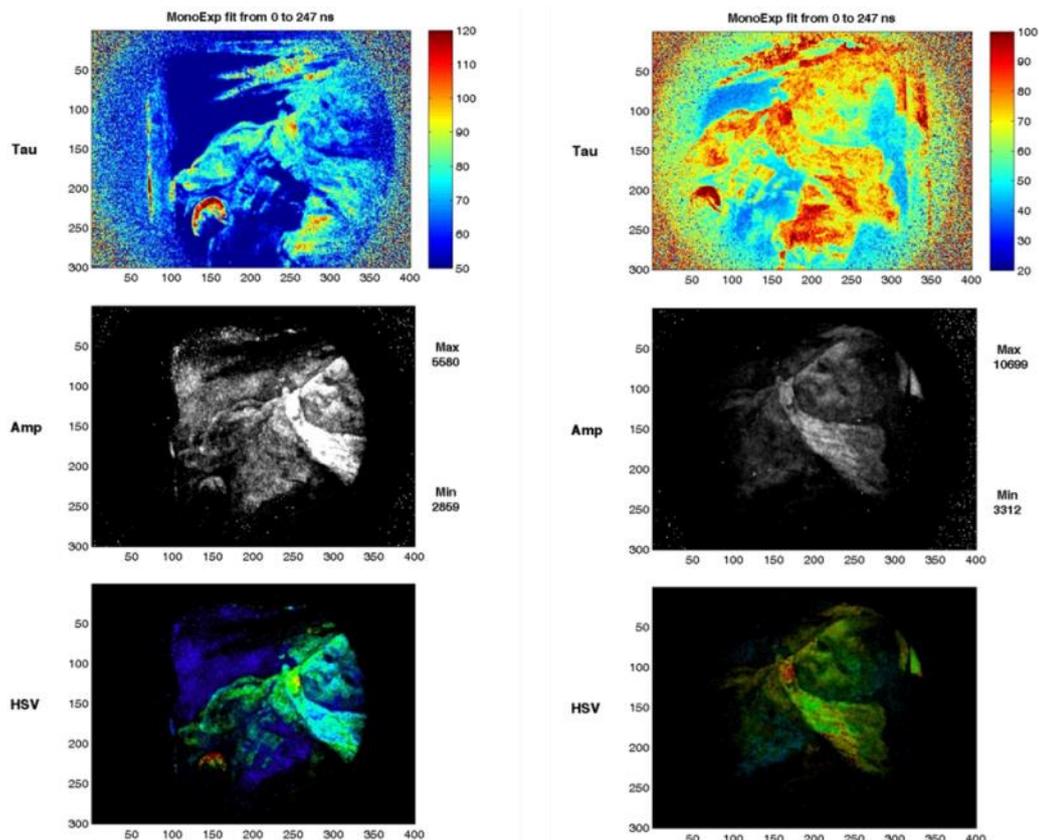


Figura 4.45-46 FLIM

4.2.3 Ritratto di Signora (1897)

Numero inventario museo: 2171
Titolo: <i>Ritratto di Signora</i>
Oggetto: Dipinto
Materia e tecnica: Olio su tela, 79,2x64
Datazione: 1897
Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna
Note: tela di tipo industriale

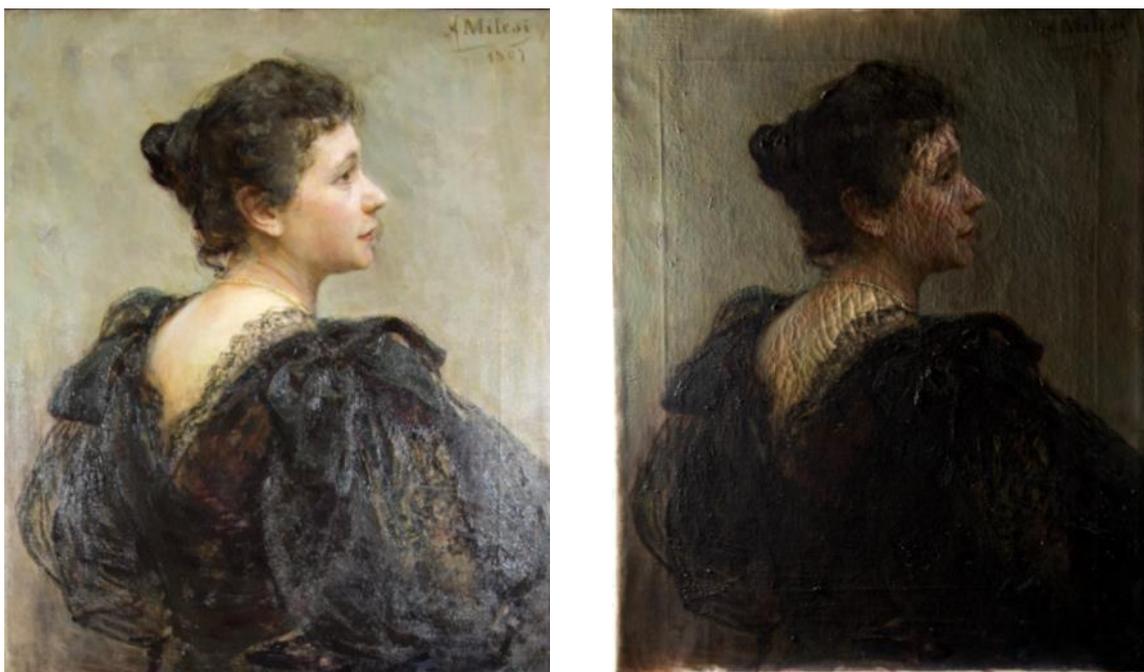


Figura 4.47-48 Fotografia in luce visibile e fotografia a luce radente



Figura 4.49-50 Particolari

La documentazione fotografica in luce riflessa e in luce radente, permette di comprendere il modo di dipingere dell'artista mettendo in risalto la corposità e la fluidità delle pennellate, ma allo stesso tempo permette di ottenere informazioni sullo stato conservativo dell'opera. Nell'immagine in luce radente, si può osservare come lo strato pittorico chiaro, nella zona della schiena, risulta caratterizzato dalla presenza di una fitta rete di craquelures. La presenza di craquelures in questa zona è associabile alla presenza di pigmenti, come ad esempio il bianco di zinco, che invecchiando tendono a formare delle tensioni, dovute al ritiro e al diverso assorbimento del legante da parte del pigmento. Recenti studi hanno dimostrato come l'ossido di zinco catalizzi i processi di cross linking formando un film molto rigido e allo stesso tempo molto fragile [45][46][47].

Riflettografia IR e IR-Falso colore

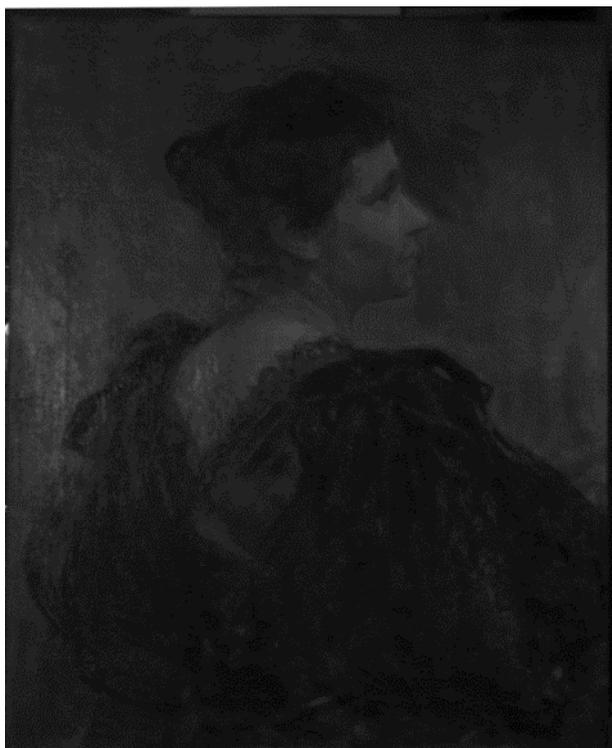


Figura 4.51 Riflettografia IR (Filtro 850 nm)

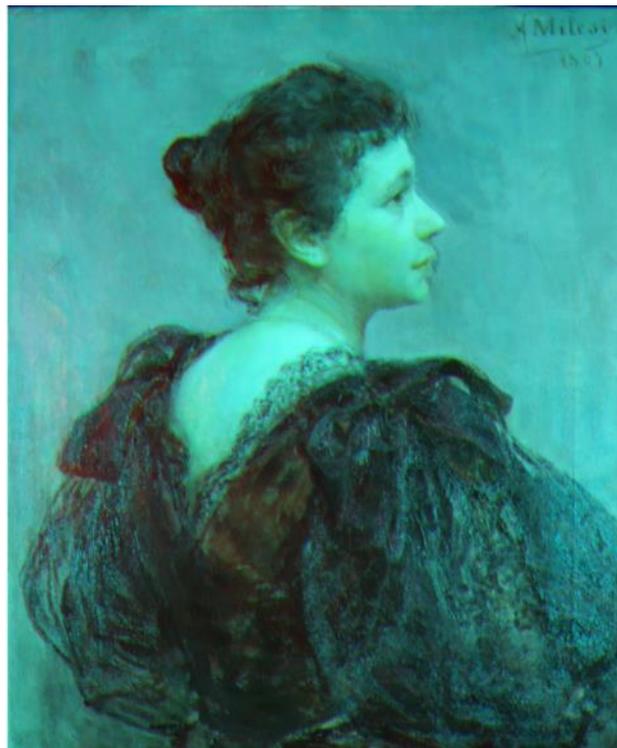


Figura 4.52 Immagine in falso colore riflesso

L'immagini in luce IR non hanno mostrato né disegno preparatorio, né pentimenti. L'immagine in falso colore riflesso non ha permesso di ottenere nessun informazione aggiuntiva.

Riflettografia UV

La riflettografia UV ha messo in evidenza delle sovrapposizioni di colore/ridipinture, effettuate molto probabilmente dallo stesso artista, all'altezza delle labbra (la ridipintura in questo punto è visibile anche osservando l'opera in luce visibile), dell'orecchio e nel vestito.



Figura 4.53 Immagine in luce UV

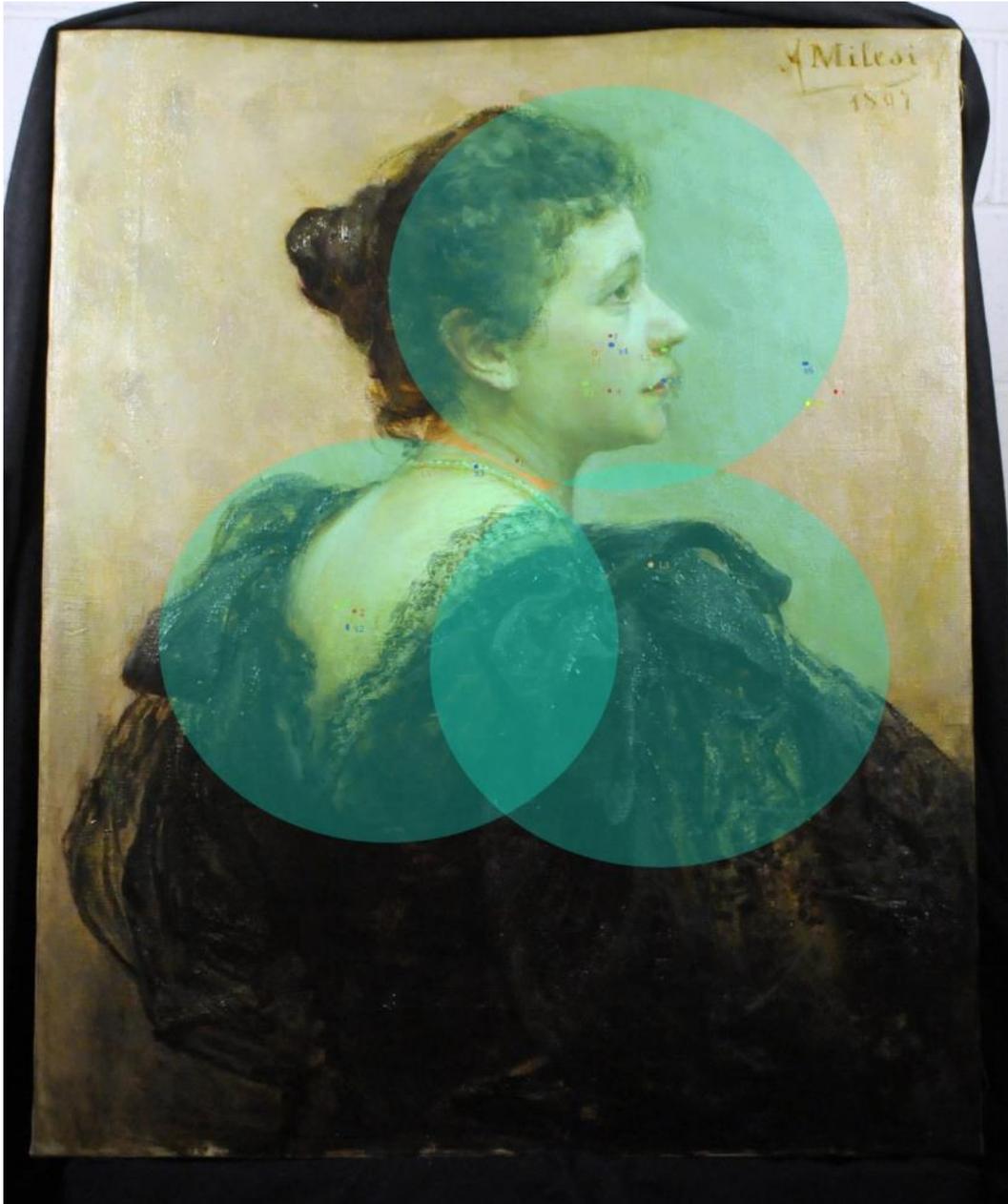


Figura 4.54 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco		X3		L4	Zona schiena	Collana
Incarnato 1	Mil.03.03	X4	R1	L1	Zona viso	zigomo
Incarnato 2	Mil.03.02	X2	R4		Zona schiena	schiena
Rosso	Mil.03.04	X5	R2		Zona viso	labbra
Sfondo	Mil.03.07	X6			Zona viso	Sfondo
Preparazione		X1				Retro della tela

Tabella 4.7 Punti di misura

PREPARAZIONE

Già da una prima osservazione si può ipotizzare che la tela sia di fattura industriale in quanto la preparazione giunge fine al margine esterno della tela e sembra pertanto che sia stata ricavata da tele di dimensioni maggiori vendute probabilmente al metraggio. [48]

I materiali di cui sono composti gli starti preparatori hanno subito un'evoluzione nel corso del XIX secolo. Il gesso, mescolato a colle animali, viene gradualmente messo da parte a favore di altre sostanze bianche (Biacca, carbonato di calcio, caolino) impastate essenzialmente con leganti oleosi. [49].

La misura XRF, effettuata sul retro della tela, ha rivelato Zinco e Calcio. La presenza di questi elementi permette di ipotizzare che la tela fosse preparata con Bianco di Zinco e una miscela di gesso e/o carbonato di calcio.

L'analisi elementare non ha permesso di caratterizzare il medium legante ma, in accordo con i dati raccolti e con le fonti storico artistiche si ipotizza essere di natura lipidica. [50]

BIANCHI

Le indagini effettuate nella zona del collo, in particolare, sulle perline della collana indossata dalla figura femminile ritratta hanno permesso di determinare la natura chimica del pigmento: sia l'analisi XRF che l'analisi LIF hanno permesso di determinare l'utilizzo del Bianco di Zinco.

Lo spettro di emissione presenta il tipico picco dell'ossido di Zinco a 384nm.

INCARNATI

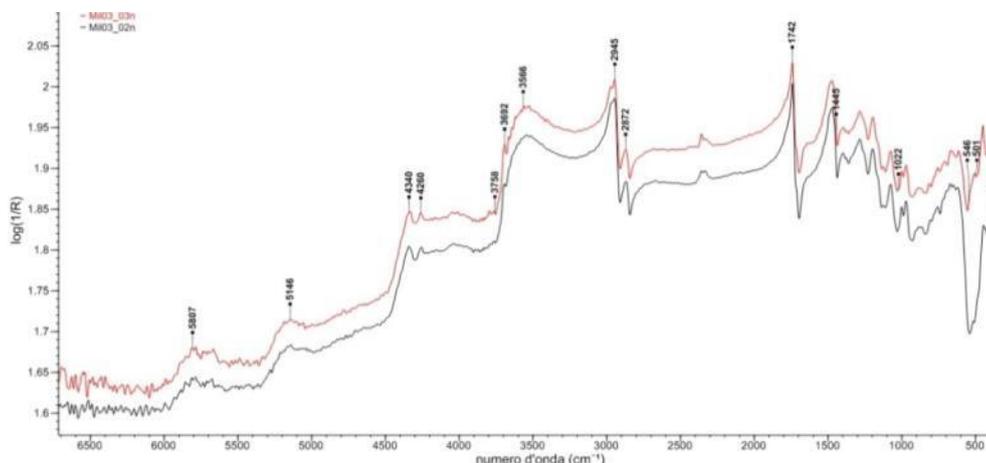


Figura 4.55 Spettri ER-FTIR Mil.03.02n e Mil.03.03n

Gli spettri ER-FTIR relativi rispettivamente alla zona dello zigomo (Mil.03.03n) e della schiena (Mil.03.02n) mostrano lo stesso andamento.

Anche in questo caso, come dei dipinti precedentemente analizzati, gli spettri mostrano una forte banda a circa 1742 cm^{-1} imputabile allo stretching doppio legame C=O dell'olio siccativo. La presenza di materiale organico è confermata anche dalla presenza delle bande a circa $2945\text{--}2872\text{ cm}^{-1}$ attribuibili allo stretching del CH_2 alifatici, quelle a $4334\text{--}4263\text{ cm}^{-1}$ attribuibili al ν_3 del CO_3^{2-} e infine la banda a 1440 cm^{-1} riconducibile allo stretching asimmetrico del C-O.

La presenza di overtones a circa 5140 cm^{-1} sono imputabili ν_3 degli OH così come i picchi a circa 3540 cm^{-1} sono attribuiti allo stretching degli O-H legati. La presenza di queste vibrazioni, insieme ai dati ottenuti dall'analisi XRF, ci fanno ipotizzare anche in questo caso la presenza di idrocerussite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$).

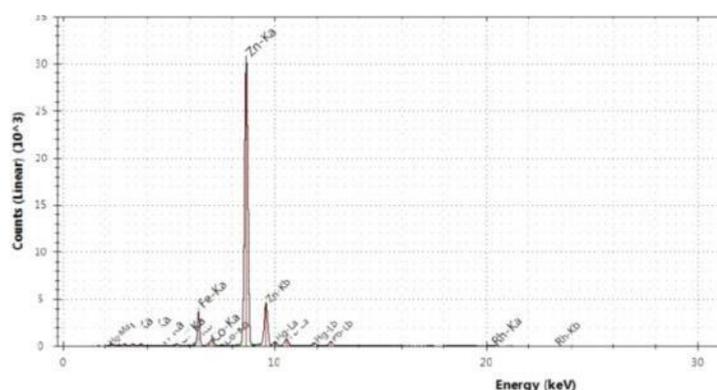
L'intensa banda a circa 546 cm^{-1} non è stata identificata con certezza: è noto però, che a numeri d'onda di $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ si trovano le vibrazioni di legame di sostanze composte da Metallo-Ossigeno. Tale banda sembra non essere attribuibile all'ossido di zinco. La presenza del composto contenente zinco, rilevato dall'analisi elementare XRF, non è stata confermata dall'analisi spettroscopica. Da spettri di riferimento è noto che le vibrazioni di legame dell'ossido di zinco cadono numeri d'onda di circa 400 cm^{-1} [51].

L'analisi Raman effettuate su questi punti ha rilevato la presenza di Vermiglio (HgS), identificazione confermata anche dall'analisi XRF che ha rivelato la presenza di Hg.

ROSSI

L'analisi elementare di fluorescenza raggi X ha rilevato la presenza di Zinco, Mercurio e Ferro (Figura 4.56). La presenza di zinco è attribuibile all'utilizzo di bianco di Zinco mentre quella del mercurio è ascrivibile all'utilizzo di Vermiglione. Tale ipotesi è confermata dall'analisi Raman grazie ai tipici picchi a $253\text{ e }343\text{ cm}^{-1}$, come visto in precedenza.

La presenza di ferro potrebbe essere attribuita dalla presenza di Ematite (Fe_2O_3) o terre rosse.



Dominanti: Zn, Hg

Presenti: Fe

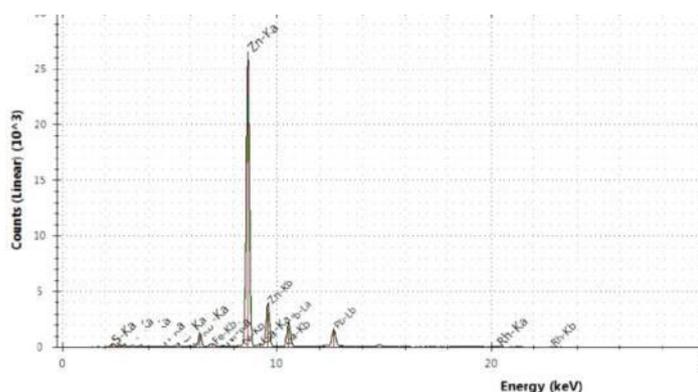
Figura 4.56 Spettro XRF X5

SFONDO

L'analisi XRF effettuata sulle campiture dello sfondo ha messo in evidenza la presenza di Piombo, Zinco e Cromo come elementi dominanti.

Dal confronto dei risultati ottenuti con le diverse tecniche *in situ* si può ipotizzare che lo sfondo sia stato realizzato con l'utilizzo di differenti pigmenti quali Biacca (PbCO_3), Pb(OH)_2 , ossidi di Cromo (Ossido di cromo opaco Cr_2O_3 - e ossido di cromo trasparente conosciuto con il nome di Viridian $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) verde di Lamoriniere ($\text{Cr(OH)}^2 + \text{Al(OH)}^3$) e bianco di zinco.

Purtroppo le metodologie utilizzate non permettono di caratterizzare con maggior precisione il pigmento a base di Cromo.



Dominanti: Zn, Pb,

Presenti: Ca, S, Fe

Tracce: Cr

Figura 4.57 Spettro XRF X6

FLIM

Nell'opera "Ritratto femminile" il tempo di decadimento della fluorescenza dell'ossido di zinco registrato è circa 160 ns. Tale misura è in accordo con quanto riportato in letteratura: l'ossido di zinco presenta cinetiche di decadimento molto veloci (ns)[52]. Dalle immagini ricavate è di notevole interesse osservare come tale tecnica permetta di mappare la distribuzione dell'ossido di zinco nell'opera (Figura 4.59). Anche in questo caso, come nei precedenti la presenza di altre sostanze nelle stesure pittoriche (oli siccativi, biacca o carbossilati) potrebbero essere la causa dei fenomeni di quenching, ossidazione e/o alterazione dei valori di pH del film pittorico che potrebbero influenzare i tempi di decadimento dell'ossido di zinco.

La figura 4.58 deriva dalla sovrapposizione dell'immagine in luce UV e l'immagine relativa a τ : questa sovrapposizione di immagine permette di vedere in modo ancora più evidente come FLIM riesca a mappare la presenza dell'ossido di zinco.



Figura 4.58 Sovrapposizione Riflettografia UV-FLIM

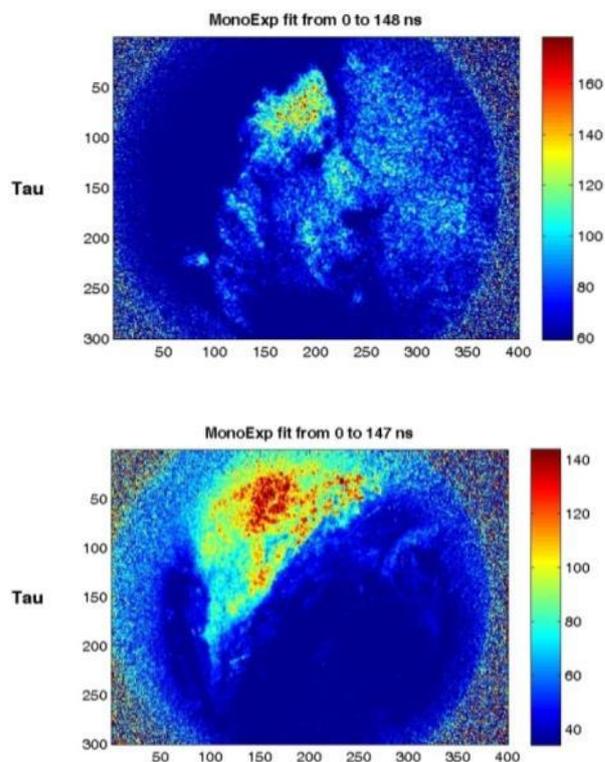


Figura 4.59 FLIM

4.2.4 Ritratto del maestro Antonio Acerbi (1898)

Numero inventario museo: 2062
Titolo: <i>Ritratto del maestro Antonio Acerbi</i>
Oggetto: Dipinto
Materia e tecnica: Olio su tela, 49x39
Datazione: 1898
Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna
Note: tela di tipo industriale



Figure 4.60-61 Fotografia in luce riflessa e in luce trasmessa



Figura 4.62-63-64 Fotografia in luce riflessa del retro e particolari

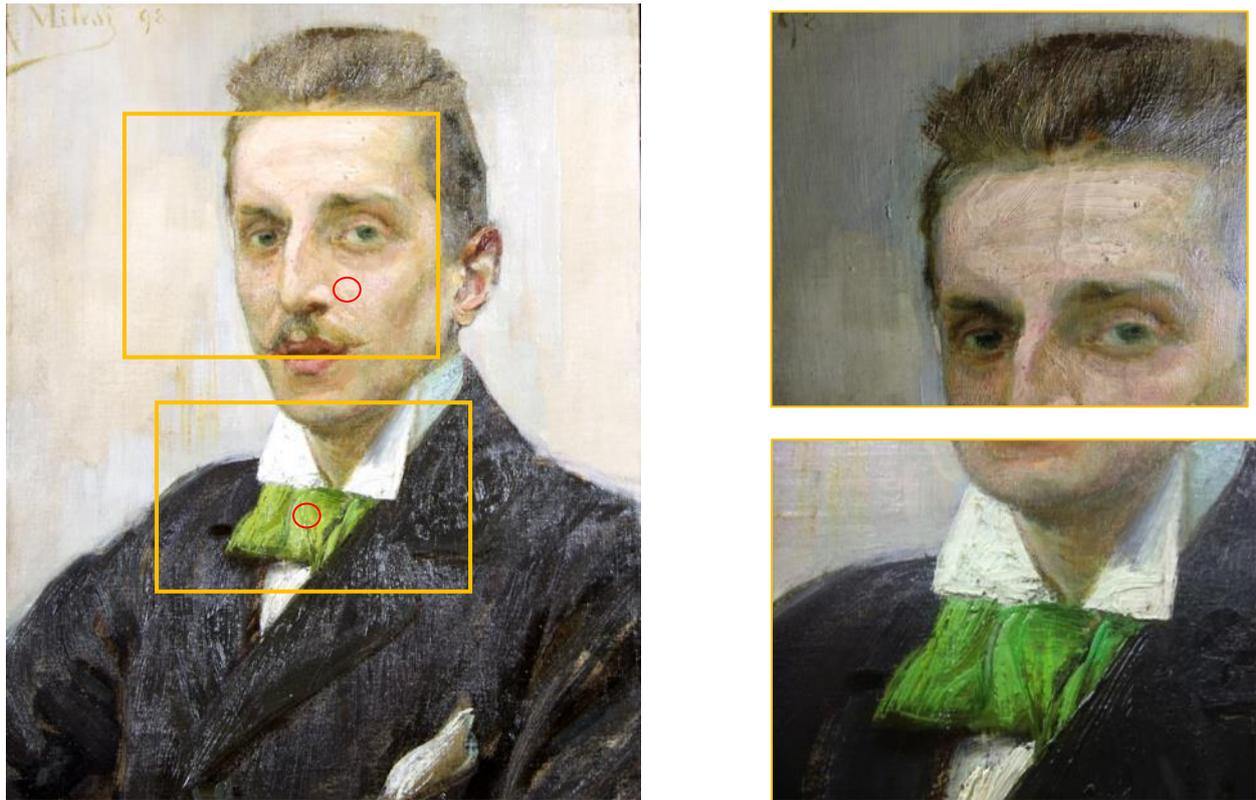


Figure 4.65-66 Fotografia in luce riflessa e macrofotografie



Figure 4.67-68-69-70 Micro fotografie effettuate con microscopio di contatto. Immagini realizzate utilizzando luce visibile e luce UV

Dalla documentazione fotografica effettuata sull'opera "Ritratto del maestro Acerbi" si possono ricavare diverse informazioni sia sullo stato conservativo dell'opera sia riguardanti la tecnica pittorica dell'artista.

Le fotografie in luce trasmessa hanno permesso di osservare gli spessori della pellicola pittorica e lo studio della tela. Già da una prima osservazione è evidente che si tratta di una tela di origine industriale applicata successivamente su un telaio ligneo di dimensioni inferiori rispetto al precedente. (Figura 4.62-63-64).

Tramite l'osservazione in luce trasmessa si possono osservare inoltre i diversi spessori della pellicola pittorica: molto più sottili dello sfondo e decisamente più spessi nella zona del colletto e della fronte (Figura 4.61) tipico della tecnica pittorica materica dell'artista.

Riflettografia IR e IR-Falso colore

Le immagini in luce IR non hanno mostrato né la presenza di un disegno preparatorio, né di pentimenti. L'immagine in falso colore non ha fornito informazioni aggiuntive.

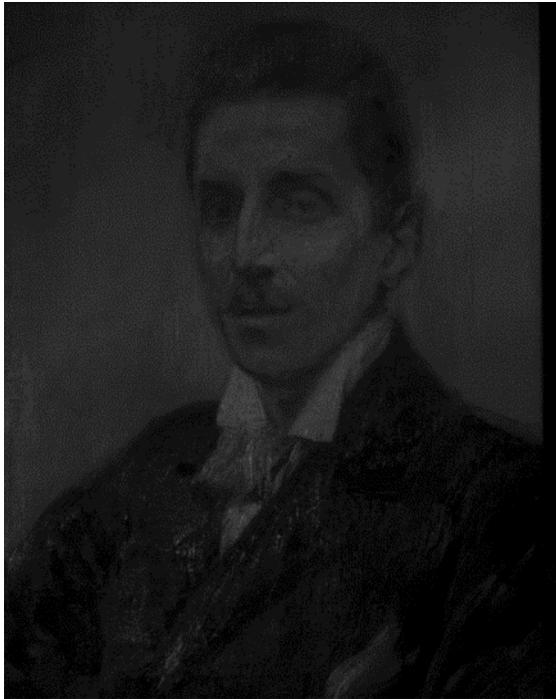


Figura 4.71-72 Riflettografia IR (filtro 850) e immagine in falso colore riflesso

Riflettografia UV

La riflettografia UV non ha evidenziato alcuna fluorescenza caratteristica; inoltre, non è stata rilevata di uno strato di vernice finale.



Figura 4.73-74 Immagine in luce UV fronte e retro della tela

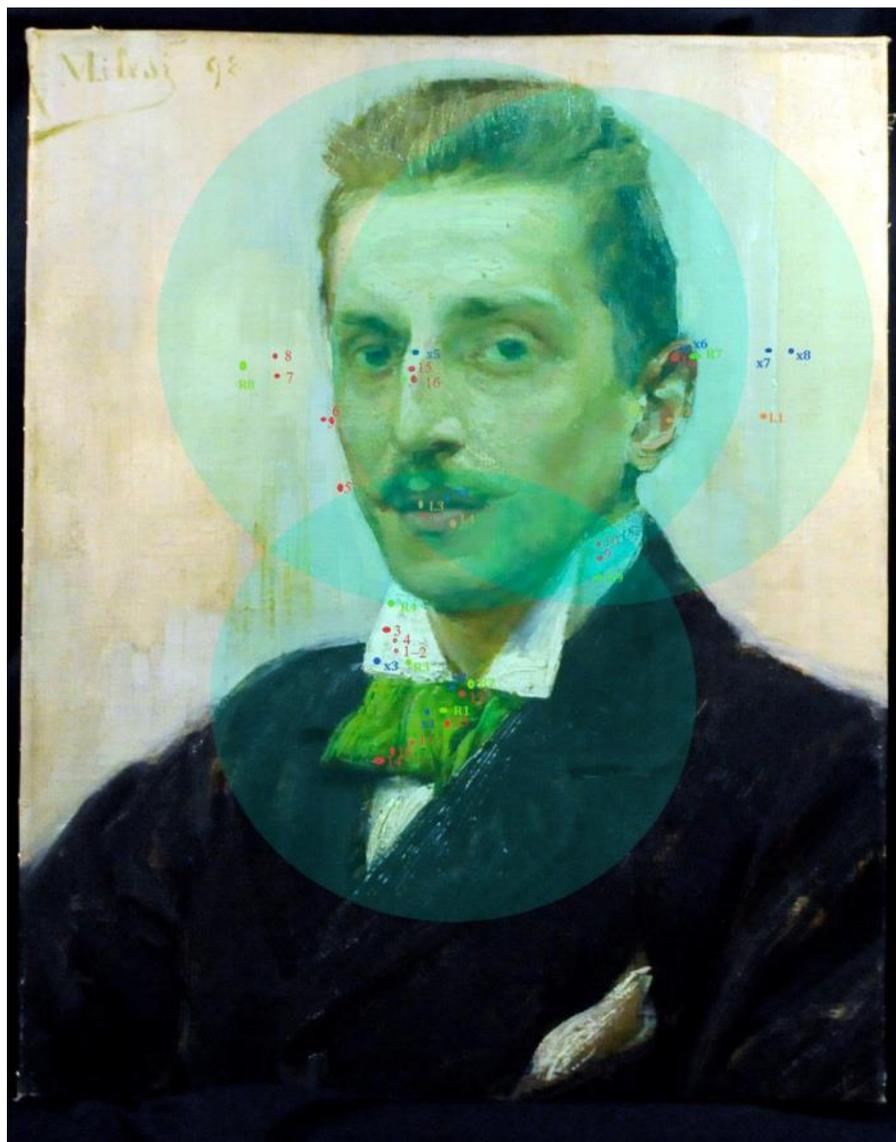


Figura 4.75 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco	Mil.04.02	X3	R3		Zona colletto	Colletto
Incarnato	Mil.04.16	X5			Zona viso	viso
Rosso 1	Mil.04.17	X4		L3-4	Zona Viso	labbro
Rosso 2	Mil.04.18	X6				orecchio
Verde	Mil.04.13	X1	R1		Zona colletto	papillon
Sfondo 1	Mil.04.08	X8	R8		Viso-sfondo	Sfondo tela
Sfondo 2	Mil.04.06	X7		L1	Viso-sfondo	Sfondo lucido

Tabella 4.8 Punti di misura

SFONDO

Nella Figura 4.76 sono riportati gli spettri relativi alle misure effettuate sulle campiture dello sfondo.

Nello spettro di colorazione blu (Mil.04.06), relativo al punto di misura effettuato sulla preparazione la tela, si possono osservare a circa 1740 cm^{-1} vibrazioni di legame tipiche dello stretching C=O, riconducibile alla presenza degli oli siccativi. La presenza di materiale organico è confermato anche dalla presenza di due grandi bande a circa $2979\text{-}2882\text{ cm}^{-1}$ attribuibili allo stretching del C-H. Inoltre, nello spettro sono presenti le vibrazioni di legame del CO_3^{2-} : le bande a circa $4334\text{-}4263\text{ cm}^{-1}$ sono ascrivibili alle ν_3 del CO_3^{2-} e quella a 1440 cm^{-1} a riconducibile allo stretching asimmetrico del C-O.

Anche in questo spettro, come negli spettri precedentemente analizzati è possibile osservare un allargamento della banda relativa allo stretching del C=O a circa 1740 cm^{-1} , verso numeri d'onda più alti. L'allargamento è presumibilmente dovuto alla presenza di specie prodotte in seguito all'invecchiamento fotossidativo del film pittorico.

La presenza di overtones a circa 5140 cm^{-1} sono imputabili ν_3 degli OH così come i picchi a circa 3540 cm^{-1} sono attribuiti allo stretching degli O-H di coordinazione.

Inoltre, è presente una banda molto intensa a bassi numeri d'onda ($<500\text{ cm}^{-1}$) imputabile alla vibrazione di legame di un Metallo-Ossigeno. Tale banda però non è stata caratterizzata in quanto lo strumento perde di sensibilità in questa regione.

L'analisi XRF in questo punto ha rilevato la presenza di Calcio e Zinco.

Integrando i risultati ottenuti da queste due analisi complementari si può ipotizzare che la tela fosse preparata con una miscela di Carbonato di Calcio, Bianco di Zinco e olio siccativo come medium pittorico. La presenza di bianco di Zinco è stata confermata anche dall'analisi Raman.

Per quanto riguarda la caratterizzazione delle pennellate bianche dello sfondo (Mil.04.08 in nero) si può da subito osservare che lo spettro presenta delle vibrazioni di legame diverse dallo spettro precedentemente descritto.

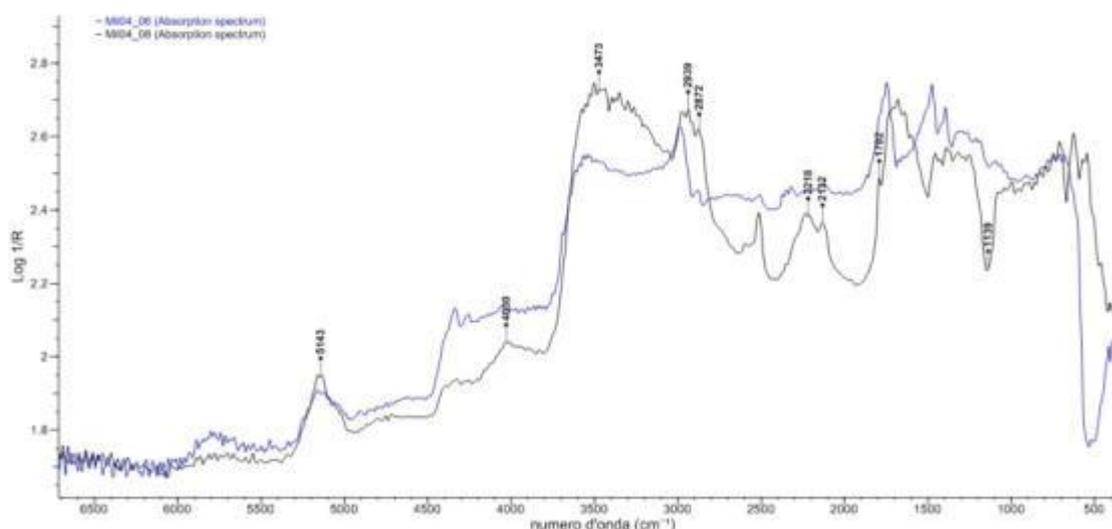


Figura 4.76 Spettri ER-FTIR Mil.04.06 e Mil.04.08

In questo secondo spettro (in nero) è presente un'intensa banda a 1141 cm^{-1} ascrivibile alle vibrazioni di legame dei solfati. Recentemente Rosi et al.[53] hanno studiato le distorsioni spettrali delle bande fondamentali dei solfati e i relativi overtones nella regione che va da $2500\text{ a }1900\text{ cm}^{-1}$. Tali vibrazioni di legame sono state trovate anche nello spettro denominato Mil.04.08. Come si può vedere nella Figura 4.70, nella regione tra i $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ sono presenti la bande a 2133 cm^{-1} attribuibili alla $\nu_1+\nu_3\text{ SO}_4$ e la banda a 2231 cm^{-1} riconducibile a $2\nu_3$

SO_4 e $\nu_2 + \nu_L \text{H}_2\text{O}$ che fanno ipotizzare l'utilizzo di solfato di calcio biidrato. Inoltre, a circa 5150 è presente una banda molto intensa attribuibile alle $\nu_1/\nu_3 \text{OH} + \nu_2 \text{OH}$.

La presenza di gesso è confermata anche dall'analisi XRF che ha rivelato la presenza di Calcio.

I picchi a 1962 cm^{-1} e 2336 cm^{-1} , relativi rispettivamente alle vibrazioni di legame alla $\nu_1 + \nu_3 \text{SO}_4$ e $2 \nu_3 \text{SO}_4$, possono essere attribuiti alla Barite

Le vibrazioni a $2592 \text{ cm}^{-1}(\text{sh}), 2514 \text{ cm}^{-1}$ e 1779 cm^{-1} sono associabili alla presenza di Bianco San Giovanni (CaCO_3).

Molto probabilmente gesso, barite e carbonato di calcio sono presenti nella pittura sotto forma di cariche.

Le cariche sono prodotti meno costosi dei pigmenti che venivano additate nelle formulazioni per migliorare le caratteristiche estetiche e reologiche del sistema e per ridurre i costi di produzione.

Questo spettro è di particolare interesse soprattutto per quanto riguarda la determinazione del legante pittorico. In questo spettro è chiaramente visibile come il legante di naturali lipidica si stia degradando formando nuovi prodotti di idrolisi e ossidazione. Nello spettro è chiaramente visibile la presenza di carbossilati a $1680\text{-}1640\text{-}1601 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.77) [54].

Anche in questo spettro è possibile intravedere un allargamento di banda a circa 400 cm^{-1} , regione non analizzabile con lo strumento utilizzato, attribuibile alla presenza di Bianco di Zinco, confermata sia dall'analisi XRF sia da quella Raman.

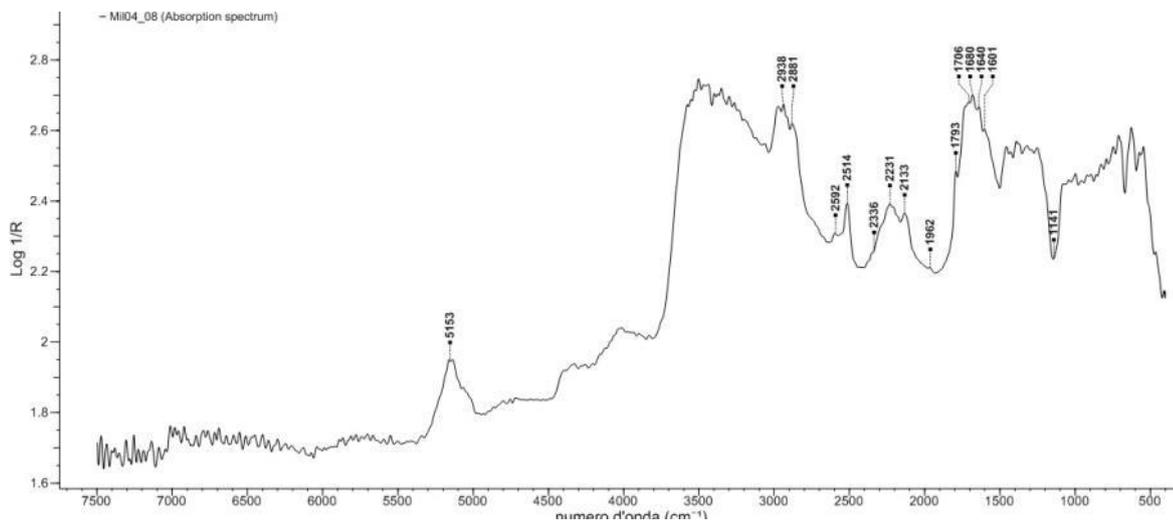


Figura 4.77 Spettri ER-FTIR Mil.04.08

BIANCHI

L'analisi elementare XRF ha rilevato la presenza di Zinco e di Piombo come elementi dominanti (Figura 4.78). La presenza di Zinco è stata confermata anche dall'analisi Raman: infatti lo spettro mostra il tipico picco a 438 cm^{-1} attribuibile all'ossido di Zinco.

L'analisi ER-FTIR suggerisce la presenza di oli siccativi utilizzati come *medium* pittorico (Stretching C=O a 1450 cm^{-1}). Nello spettro sono visibili inoltre, le vibrazioni di legame attribuibili alla $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ intorno ai 4336 e 4257 cm^{-1} e lo stretching asimmetrico del C-O intorno ai 1440 cm^{-1} . Nell'intorno di 1780 cm^{-1} troviamo le vibrazioni $\nu_1 + \nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ imputabili alla presenza di prodotti dovuti a un degrado di tipo fotochimico. (Figura 4.80). A circa 557 cm^{-1} è presente un'intensa banda associabile alle vibrazioni di legame Metallo-Ossigeno.

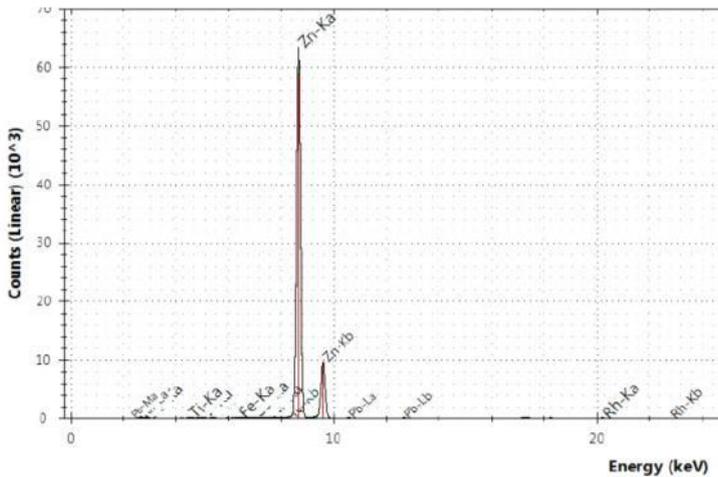


Figura 4.78 Spettro XRF X3

Dominanti: Zn, Pb,

Presenti: Pb

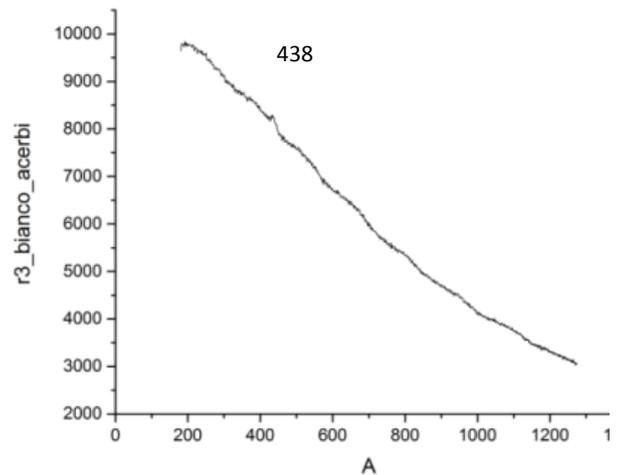


Figura 4.79 Spettro Raman R3

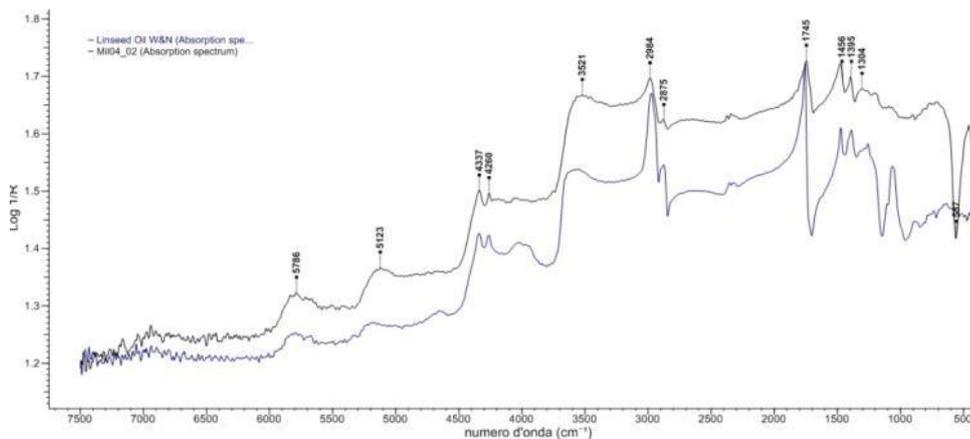


Figura 4.80 Confronto olio di lino standard e pittura bianca

INCARNATI

L'analisi di fluorescenza X ha permesso di determinare la presenza di Ferro, Zinco e Piombo. Dall'analisi di spettrometria Raman si evince la presenza di Ematite ($226-293-413-615\text{ cm}^{-1}$). A causa della rugosità della superficie, data dalle rapide e corpose pennellate, gli spettri ER FTIR risultano molto rumorosi e di difficile interpretazione.

Confrontando i diversi risultati ottenuti dalle analisi, e in accordo con i dati fino ricavati si ipotizza che la pittura oggetto di studio sia una miscela composta da Ematite, Bianco di Zinco e Biacca e olio siccativo come legante.

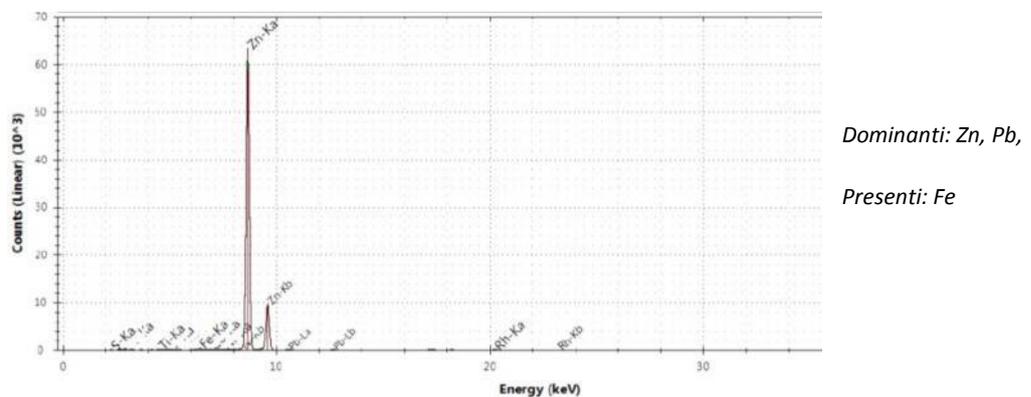


Figura 4.81 Spettro XFR X5

ROSSI

L'analisi XRF che ha rivelato la presenza di Zinco, Ferro, Mercurio (Figura 4.82).

Gli spettri ER-FTIR (Figura 4.76) mostrano andamenti simili. Anche in questo caso tale analisi ha permesso di caratterizzare il medium di natura lipidica attraverso il picco a $\approx 1740\text{ cm}^{-1}$ e la presenza di gesso grazie alla presenza degli overtones del $-\text{SO}_4^{2-}$ nella regione tra $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ e alla presenza di una banda molto intensa, attribuibile alle $\nu_1/\nu_3\text{ OH} + \nu_2\text{ OH}$ a 5140 cm^{-1} .

Tale analisi ha inoltre permesso di rilevare la presenza di Carbonati, in particolare modo del carbonato di calcio. Da letteratura [55] è noto che gli spettri ERFTIR dei carbonati mostrano quattro bande di assorbimento del $(\text{CO}_3)^{2-}$ a $1390-1500\text{ cm}^{-1}$ imputabile al ν_3 (stretching asimmetrico); a $800-900\text{ cm}^{-1}$ attribuibile a ν_2 (Bending); a $680-780\text{ cm}^{-1}$ associabile a ν_4 (bending); lo stretching simmetrico a $1000-1100\text{ cm}^{-1}$.

Lo spettro mostra anche una banda di assorbimento nella regione tra $1450-1420\text{ cm}^{-1}$, relativa allo stretching asimmetrico del $(\text{CO}_3)^{2-}$. Tale banda risulta essere invertita a causa dell'effetto reststrahlen. Inoltre, è noto che il Bianco San Giovanni è caratterizzato dalla banda di combinazione delle $\nu_1 + \nu_3$ centrata a 2512 cm^{-1} . [56] (Figura 4.83).

Le uniche informazioni per caratterizzare la natura del pigmento rosso derivano dall'analisi elementare XRF. Dati gli elementi riscontrati si ipotizza che la pittura rossa analizzata sia una miscela di Vermiglione (HgS) e Ematite (Fe_2O_3), ossido di Zinco, gesso e carbonato di calcio.

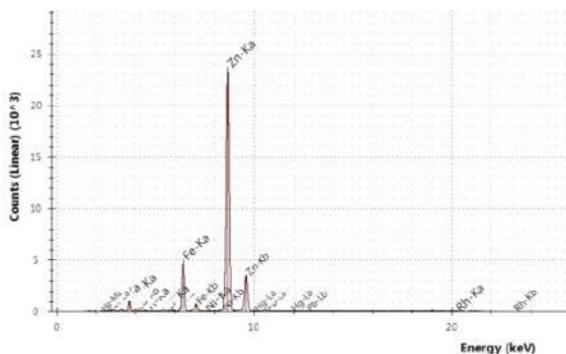


Figura 4.82 Spettri XRF X4

Dominanti: Zn, Fe

Presenti: Hg

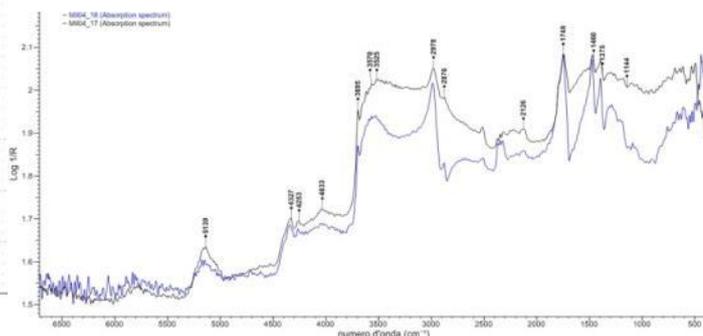


Figura 4.83 Spettri ER-FTIR Mil.04.17 Mil. 04.18

VERDI

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di : Zinco, Cromo, Ferro, Cadmio (Figura 4.84).

Viste la compresenza di Cadmio e Cromo e la tonalità di verde utilizzata dall'artista, si ipotizza che il pigmento utilizzato sia un Verde di Cadmio (CdS + Cr₂O₃ · nH₂O).

Il verde di Cadmio è un pigmento moderno di origine inorganica composto da solfuro di Cadmio e ossidi di Cromo. Presenta la stessa composizione del verde permanente ed è spesso sconsigliato perché instabile [57].

L'ulteriore ipotesi sulla natura della pittura verde potrebbero essere o una miscela di Ossidi di Cromo (Ossido di cromo opaco Cr₂O₃ o Viridian Cr₂O₃·2H₂O) o verde di Lamoriniere(Cr(OH)₂ + Al(OH)₃)o verde di Guignet (Cr₂O(OH)₄ · 2H₂O+ ZnCrO₄) e giallo di Cadmio (CdS+ ZnO).

Purtroppo le metodologie utilizzate non permettono di caratterizzare con maggior precisione il pigmento verde utilizzato in quest'opera.

L'analisi ER-FTIR ha permesso di caratterizzare dell'olio siccativo utilizzato come *medium* pittorico.

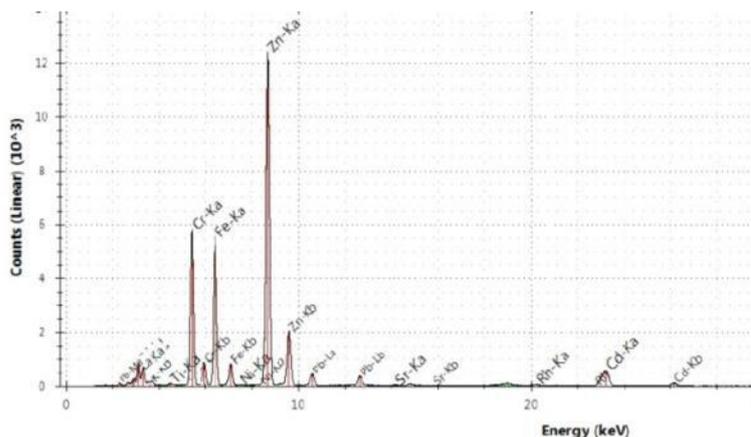


Figura 4.84 Spettro XRF X1

Dominanti: Zn, Cr, Fe

Presenti: Cd

FLIM

Dalle immagini ricavate in seguito all'elaborazione Matlab delle misure FLIM effettuate sull'opera "*Ritratto del maestro Acerbi*" è possibile osservare la distribuzione dell'ossido di zinco nel quadro (Figura 4.85-86). I risultati ottenuti anche in questo caso mostrano zone in cui la fluorescenza dell'ossido di zinco decade con $\tau \approx 200$ ns [in rosso] e zone in cui il tempo di decadimento della fluorescenza dell'ossido di zinco è $\tau \approx 80/90$ ns [celeste]. Le motivazioni di questi comportamenti differenti sono ancora oggetto di studio, ma come nel caso delle precedenti opere analizzate probabilmente la presenza di altri elementi come metalli, o altre sostanze utilizzati in miscela con l'ossido di zinco, possono influenzare notevolmente la cinetica di decadimento. Tale ipotesi nasce a seguito dell'osservazione e il confronto del valore del τ nella zona dell'incarnato, miscela di Bianco di Zinco, Biacca e Ematite, e il valore di τ nella zona dello sfondo, miscela di ossido di zinco gesso e calcite.

Il bianco di Zinco è conosciuto per subire dei processi di saponificazione. Essendo l'ossido di zinco un anfotero può agire come acido o come base. Il suo intervallo di stabilità di pH varia da 7 a 7.5 e con un legante acido può reagire formando saponi basici [58][59]. E' noto che la presenza di metalli come il Piombo, possono catalizzare i processi di ossidazione e idrolisi che portano alla formazione di carbossilati di Zinco. La presenza di questi prodotti potrebbe essere la causa della variazione del tempo di decadimento della fluorescenza dell'ossido di Zinco.

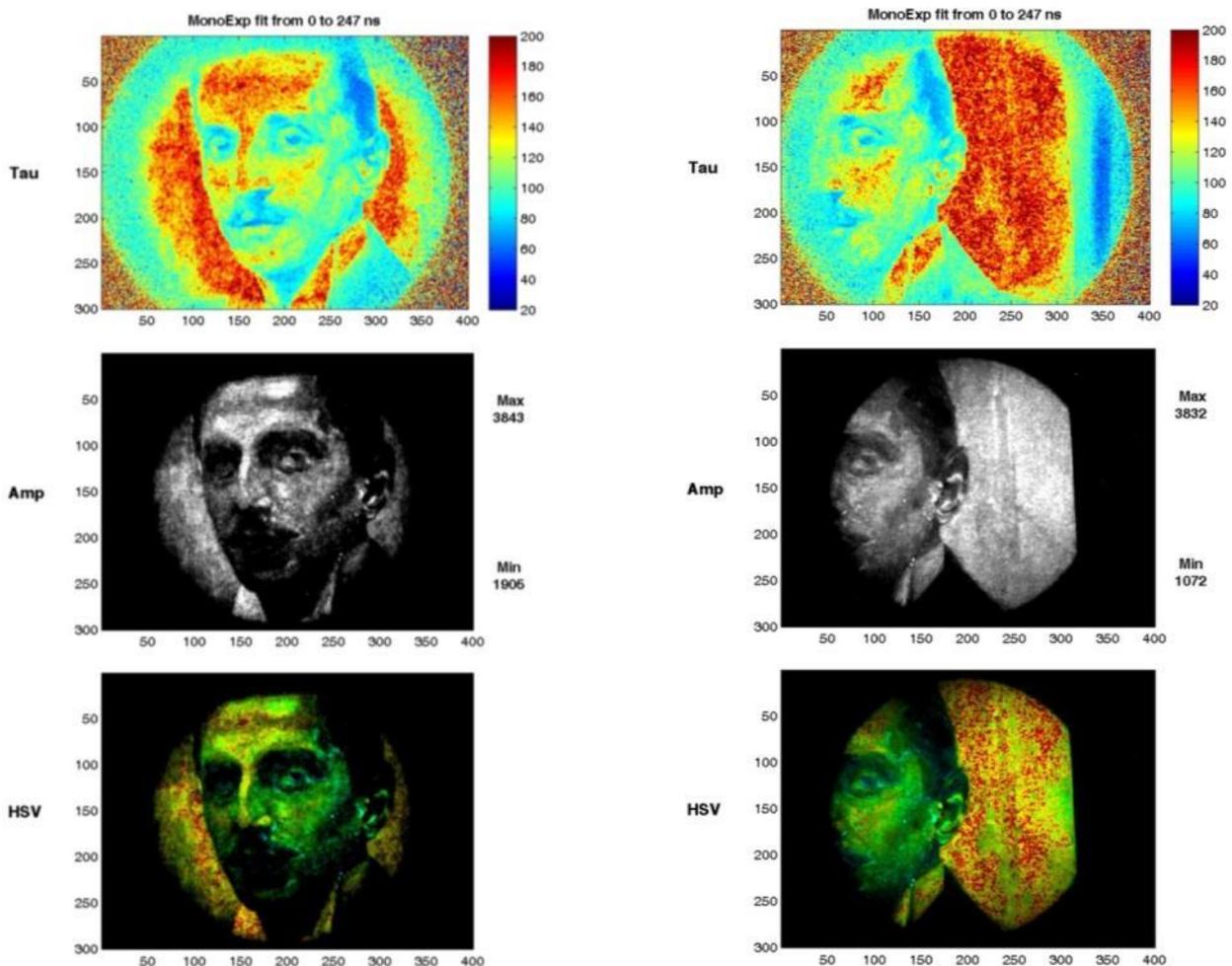


Figura 4.85-86 FLIM

L'immagine formata dalla sovrapposizione dell'immagine UV con FLIM (τ) si può osservare come la tecnica, nonostante sia ancora in fase di sviluppo nel campo dei beni culturali, permetta comunque di mappare la distribuzione di questo pigmento nel quadro.



Figura 4.87 Sovrapposizione riflettografia UV e immagine FLIM (τ).

4.2.5 Lorenzo Perosi (1899)

Numero inventario museo: 1930- Cl. I n. 2003

Titolo: *Lorenzo Perosi*

Oggetto: Dipinto

Materia e tecnica: Olio su tela, 55x40

Datazione: 1899

Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna

Note: tela di tipo industriale

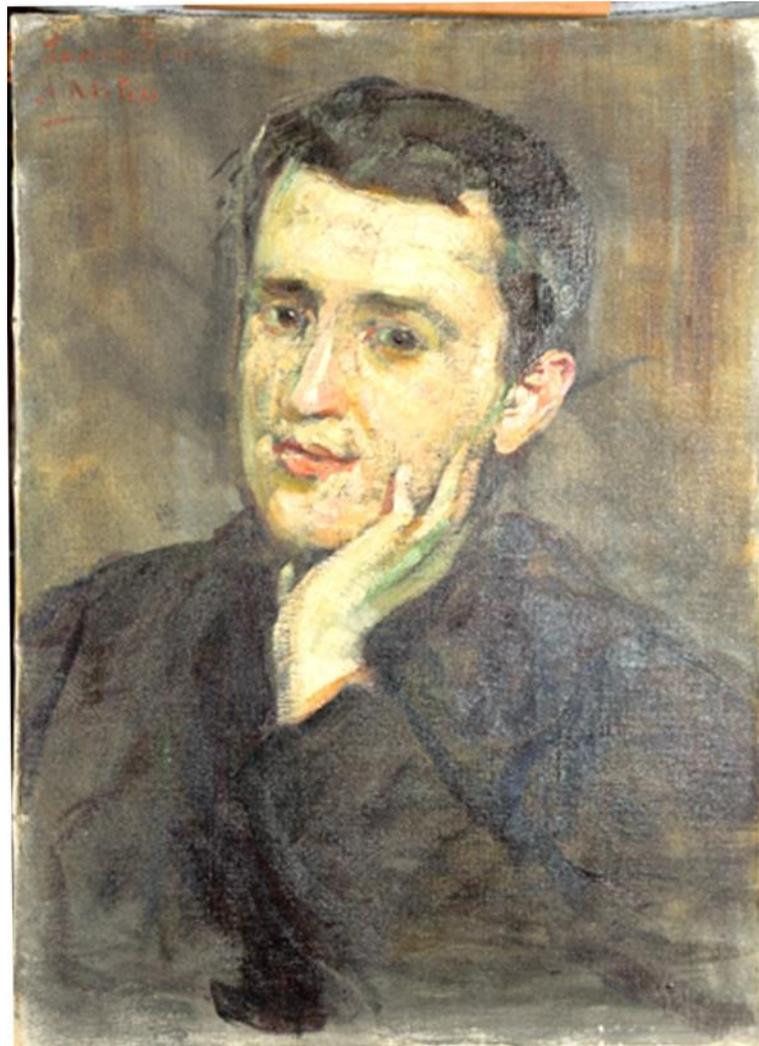


Figura 4.88 Fotografia in luce riflessa

Riflettografia IR e IR-Falso colore

L'immagine IR ci permette di apprezzare il sottile disegno preparatorio tracciato dall'artista. La presenza di linee tracciate velocemente e la mancanza di dettagli confermerebbe ciò che è riportato in letteratura [60]: Milesi non realizzava un vero e proprio disegno preparatorio, tracciava piuttosto delle linee guida che lo aiutavano nell'impostare l'opera e realizzava il disegno direttamente a pennello (Figura 4.89). Già dall'osservazione con luce visibile è possibile osservare sull'opere uno strato lucido molto evidente nella zona della spalla sinistra; tale strato è messo ancora più in evidenza nell'immagine in falso colore riflesso (Figura 4.90). La natura di questo strato non è stata possibile caratterizzarla, nella biografia di Milesi [61] è riportato però che l'artista veneziano facesse uso di bitume, quindi non è da escludere l'ipotesi che si tratti proprio di questo.

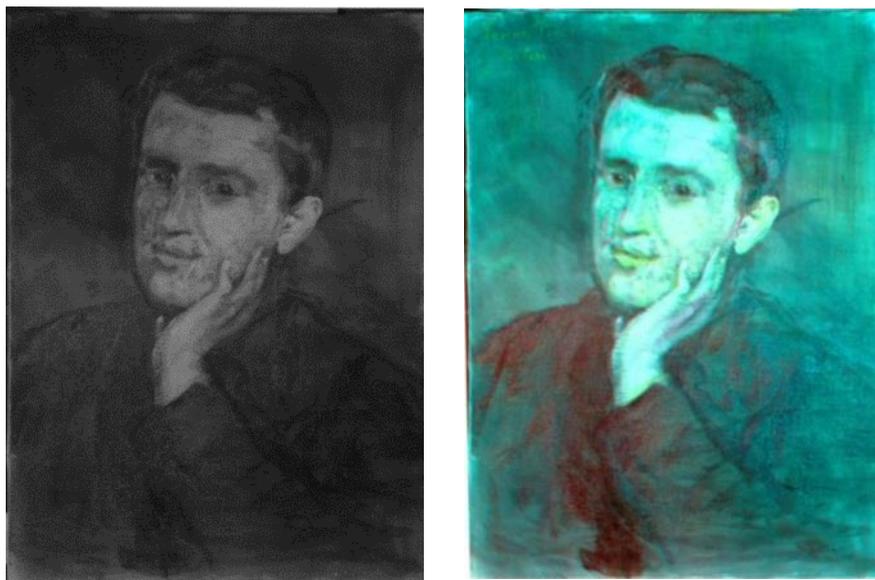


Figura 4.89-90 Riflettografia IR (filtro 850) e immagine in falso colore riflesso

Riflettografia UV

La presenza di un materiale di origine organica è confermata anche dalla riflettografia UV. Come si può osservare nell'immagine a fianco (Figura 4.91) sull'opera, ad eccezione dello sfondo e degli incarnati, è visibile una fluorescenza diversa. La natura di tale materiale non è stato possibile determinarla attraverso le metodologie d'indagine utilizzate. Prendendo in considerazione ciò che è riportato nella sua monografia [62] ipotizziamo possa essere uno strato di bitume.



Figura 4.91 Immagine in luce UV

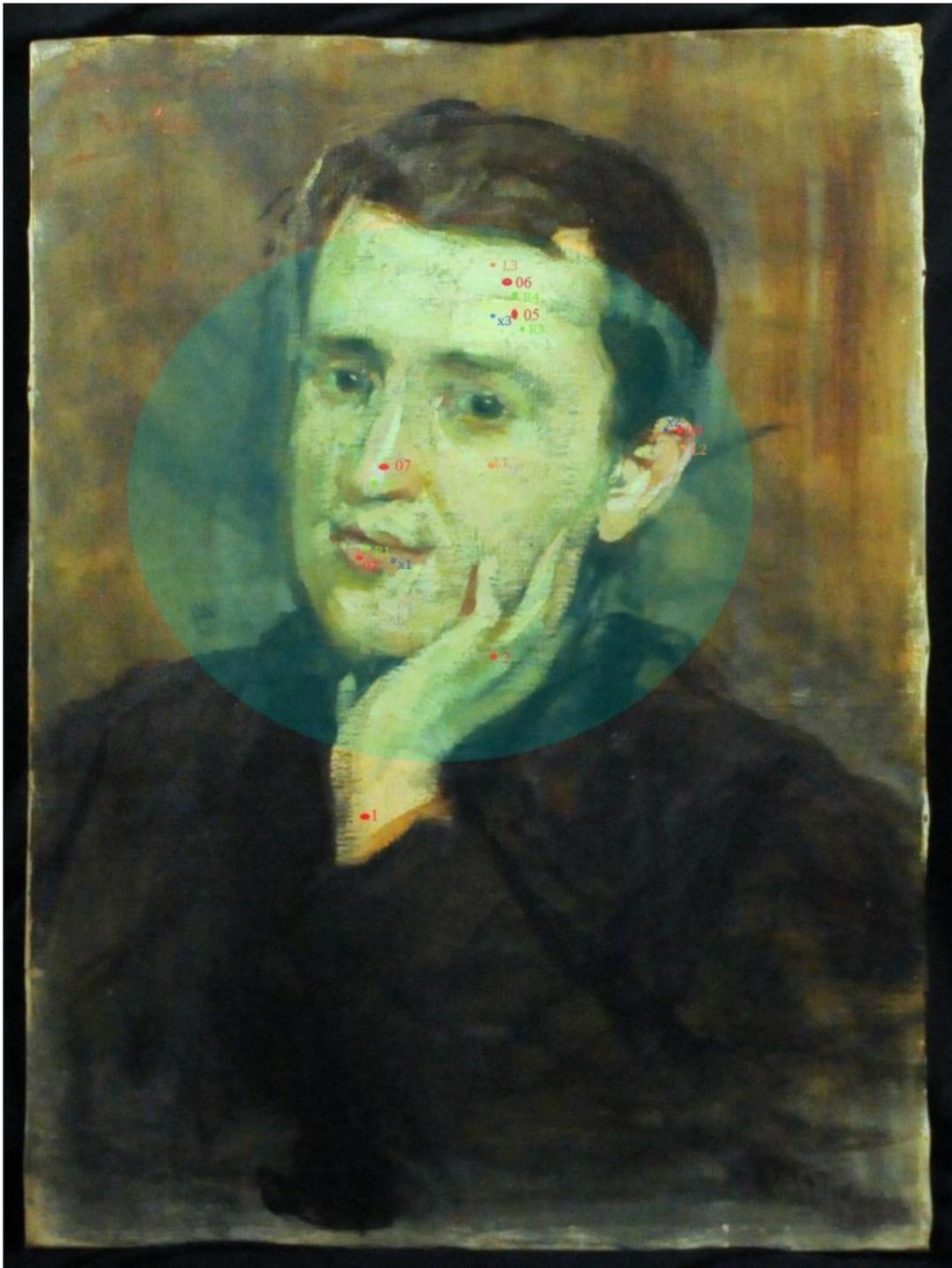


Figura 4.92 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Incarnato	Mil.05.06	X3	R3		Zona viso	fronte
Rosso 1	Mil.05.03	X1	R1		Zona Viso	labbro
Rosso 2	Mil.05.04	X2		L2	Zona viso	orecchio

Tabella 4.9 Punti di misura

INCARNATO

L'analisi XRF (**Figura 4.93**) effettuata sugli incarnati ha rilevato la presenza di Piombo, Zinco, Ferro e altri elementi in tracce. La presenza di Piombo è associabile all'utilizzo di Biacca come è stato confermato anche dall'analisi Raman (picco a 1050 cm^{-1}) e dall'analisi ER-FTIR.

Informazioni utili per la caratterizzazione dei pigmenti rossi utilizzati dall'artista derivano dall'analisi XRF. Data la presenza di Ferro si può ipotizzare l'uso di Ematite (Fe_2O_3) o di Ocra Rossa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, terra contenete ematite) [63].

Come per tutti i casi fino ad ora analizzati, tramite l'analisi ER-FTIR, si è potuto caratterizzare il legante utilizzato da Milesi ossia olio siccativo. Tramite questa tecnica è stato possibile osservare un allargamento di banda a 1772 cm^{-1} dato da specie prodotte in seguito a processi fotochimici.

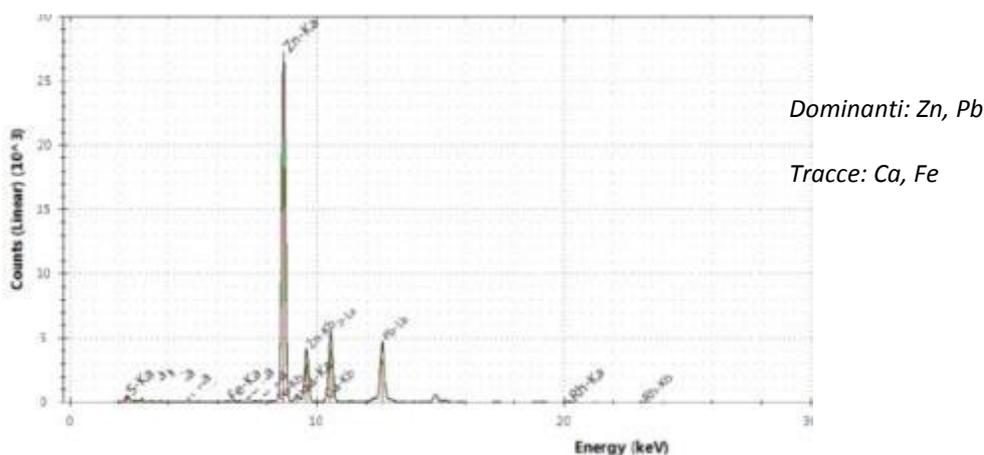


Figura 4.93 Spettro XRF X3

ROSSI

L'analisi XRF effettuata sui rossi ha rilevato la presenza di Pb, Zn, Fe e Cd (Figura 4.94).

La presenza della Biacca è stata ulteriormente confermata dall'analisi Raman e ER-FTIR, mentre l'analisi LIF ha confermato la presenza del Bianco di Zinco.

Anche in questo caso, come per gli incarnati, le uniche informazioni che si hanno sulla natura dei pigmenti rossi derivano dall'analisi XRF che ha rilevato Ferro. La compresenza di Ferro e Cadmio fa ipotizzare l'uso congiunto di ematite e di un giallo a base di cadmio.

Anche in questo caso il legante utilizzato, caratterizzato tramite ERFTIR, è un olio siccativo.

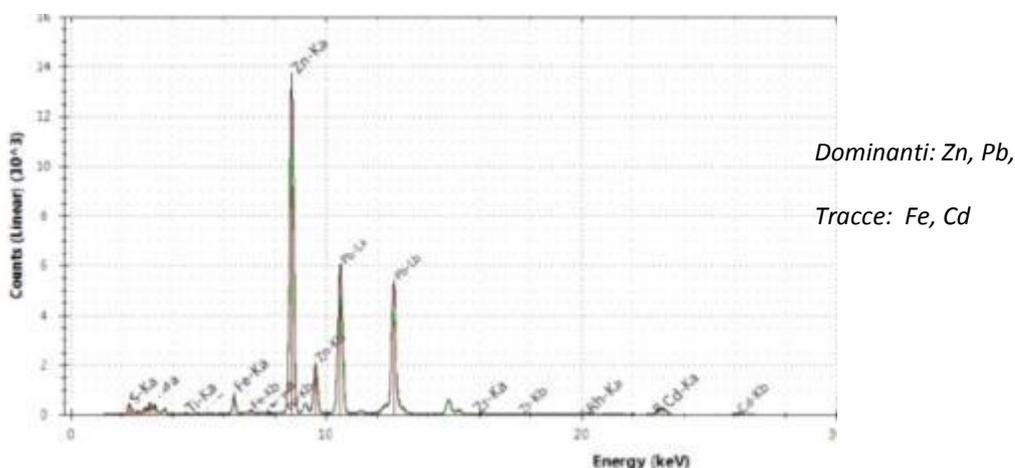


Figura 4.94 Spettro XRF X1

FLIM

L'analisi FLIM effettuata sull'opera "Ritratto di Lorenzo Perosi" permette di mappare la distribuzione dell'ossido di zinco nell'opera. Nell'immagine relativa a τ sono chiaramente visibili le aree dipinte con tale pigmento (in rosso). E' inoltre interessante notare come il valore di τ cambia nella zona delle labbra: nonostante sia stata rilevata la presenza di ossido di zinco il τ registrato presenta valori molto bassi. Il motivo di tale fenomeno è ancora oggetto di studio.

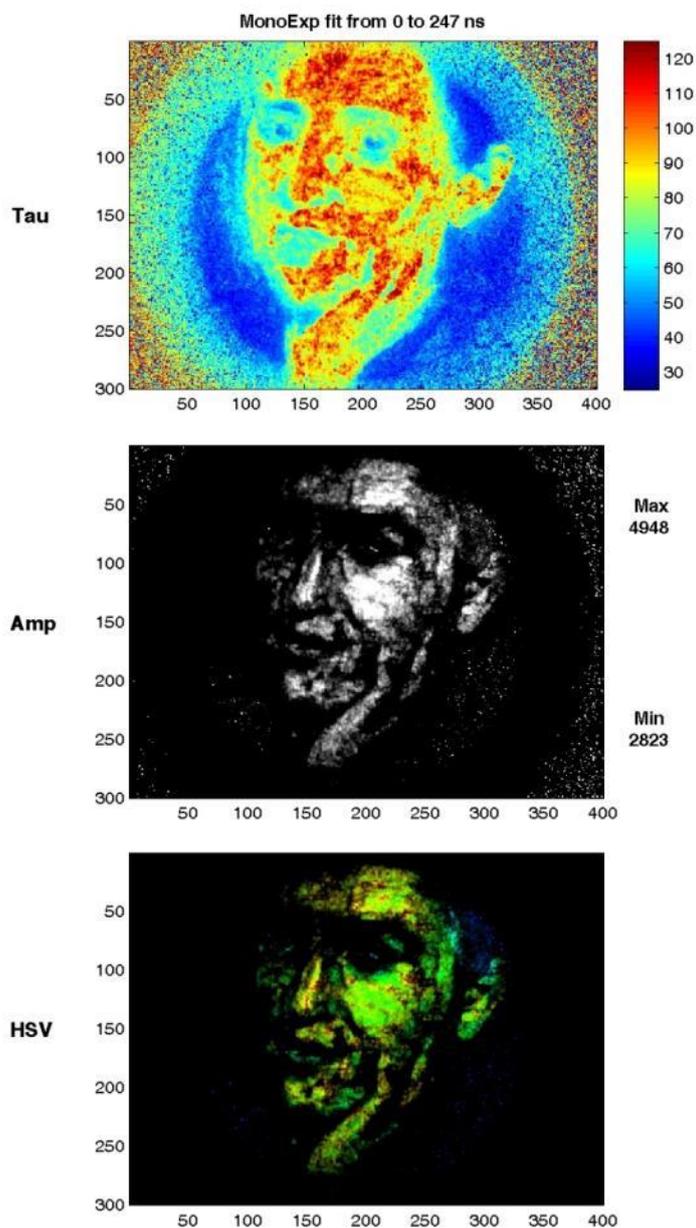


Figura 4.95 FLIM

4.2.6 Luigi Luzzati (1912)

Numero inventario museo: 1956- N. Cl. I n. 1958

Titolo: *Luigi Luzzati*

Oggetto: Dipinto

Materia e tecnica: Olio su cartone, 34x23

Datazione: 1912

Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna

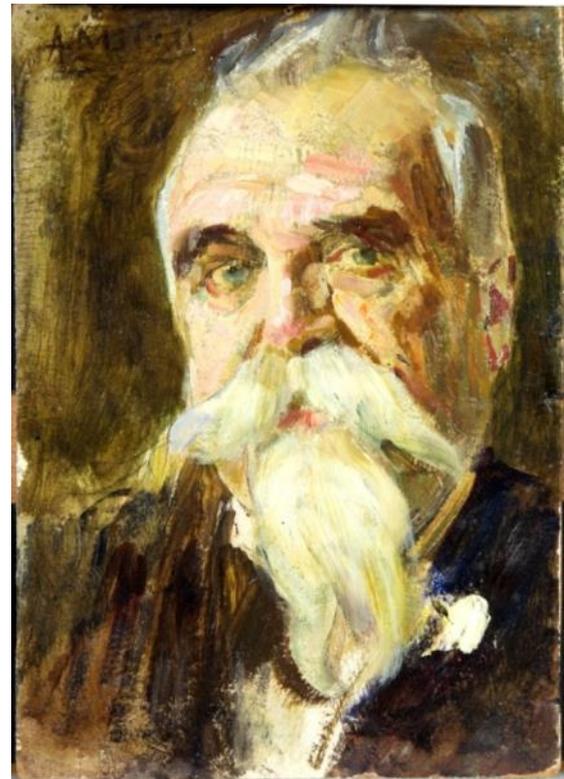
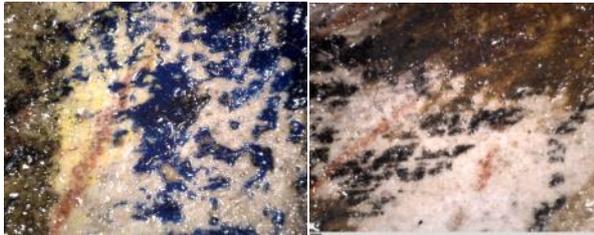


Figure 4.96-97-98-99-100-101-102 Immagine in luce riflessa e microfotografie (200X) in luce visibile e UV

Riflettografia IR e IR-Falso colore

Le immagini in luce IR non hanno mostrato né disegno preparatorio, né pentimenti. L'immagine in falso colore riflesso permette di notare la distribuzione di una sostanza di natura organica, applicata successivamente dall'artista (Figura 4.104). Come per le precedenti opere, si ipotizza l'utilizzo di una sostanza bituminosa.

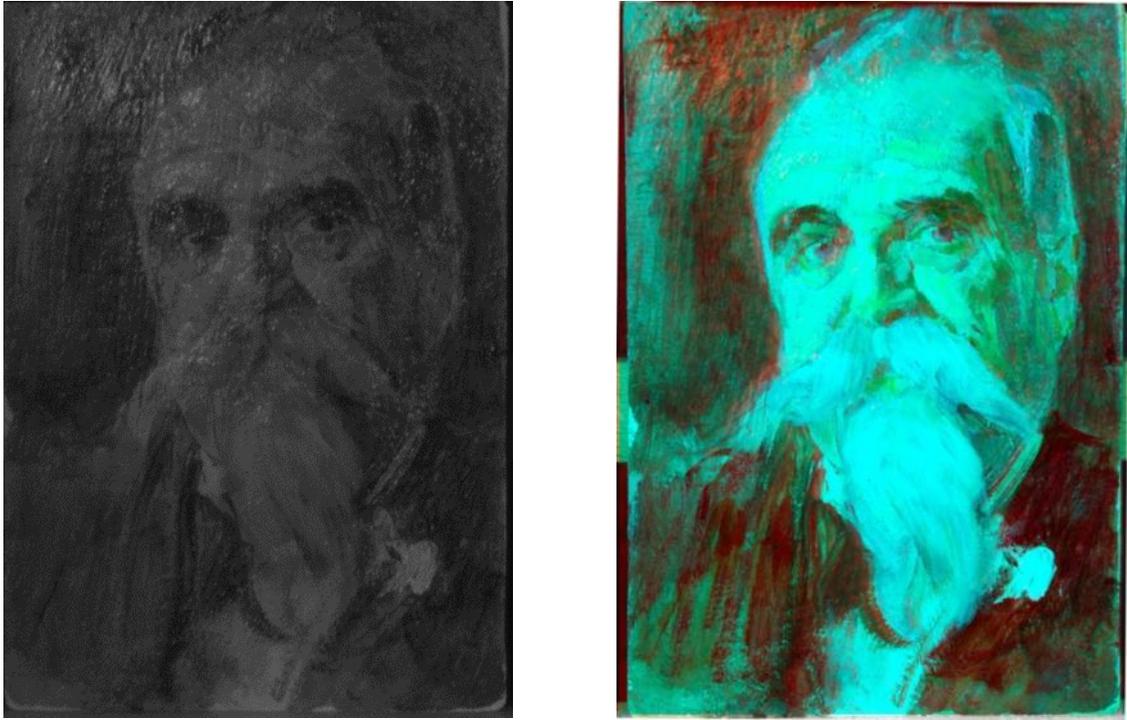


Figura 4.103-104 Riflettografia IR (filtro 850) e immagine in falso colore riflesso

Riflettografia UV

La riflettografia UV non ha evidenziato alcuna fluorescenza caratteristica.; inoltre, non è stata rilevata di uno strato di vernice finale.

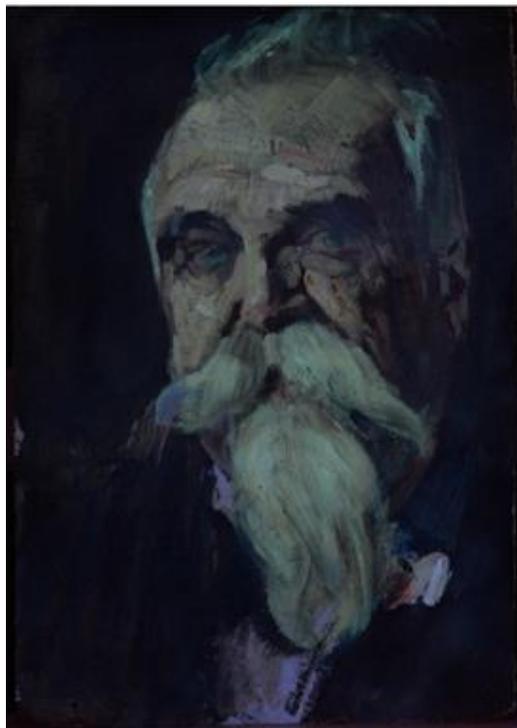


Figura 4.105 Immagine in luce UV

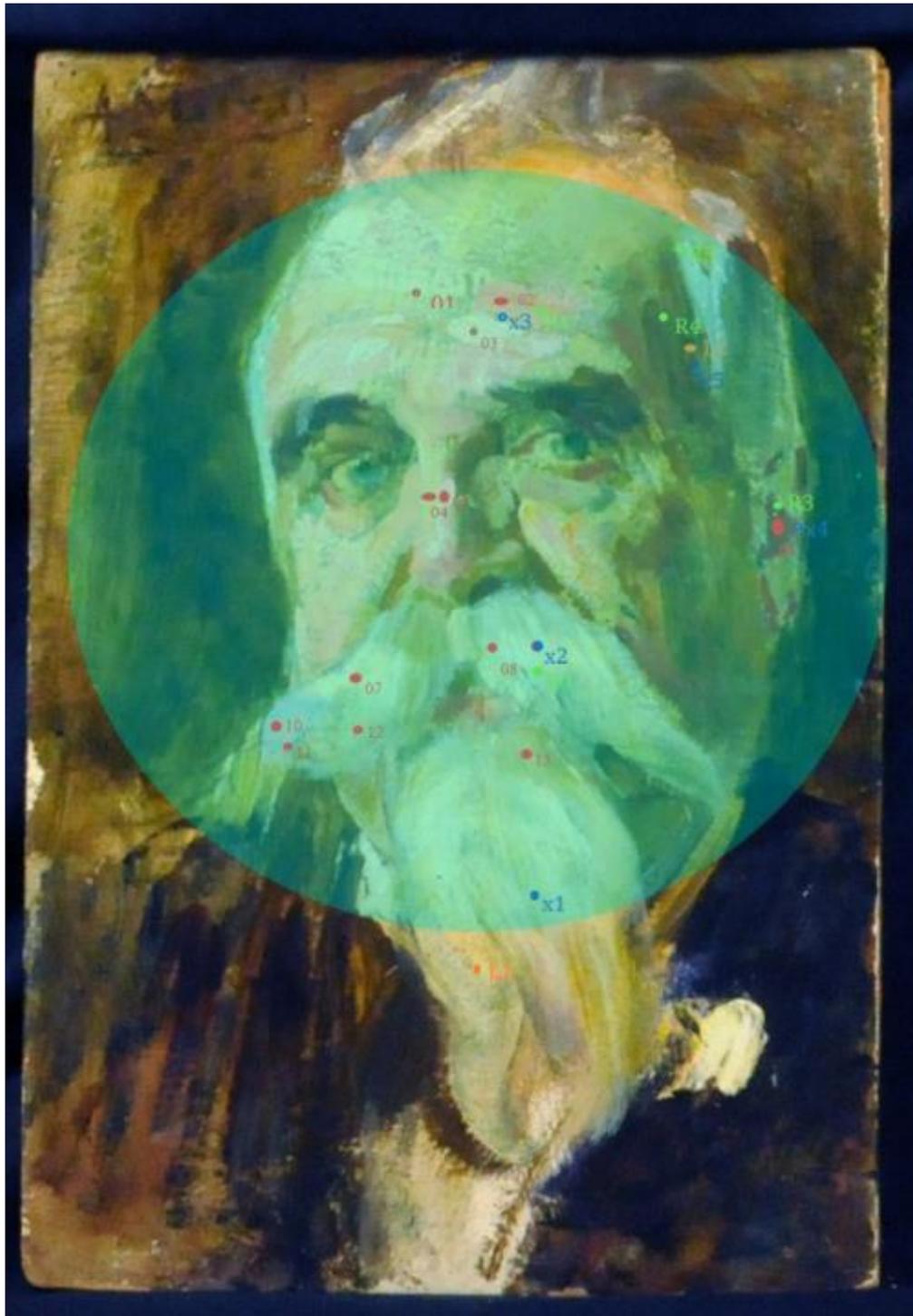


Figura 4.106 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco	Mil.06.08	X2	R1	L1	Zona viso	Baffo dx
Incarnato	Mil.06.02	X3	R2		Zona Viso	Fronte
Rosso	Mil.06.06 bis	X4	R3		Zona viso	orecchio

Tabella 4.10 Punti di misura

BIANCHI

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di Zinco e Piombo come elementi dominanti (Figura 4.107).

L'analisi LIF mostra il tipico spettro di fluorescenza dell'ossido di zinco (384 nm), confermando ulteriormente i risultati ottenuti dall'analisi XRF (Figura 4.108).

A causa della geometria degli strumenti e dell'eccessiva rugosità della superficie pittorica sia gli spettri ER-FTIR che quelli Raman si presentano molto rumorosi e per tanto di difficile interpretazione.

Le uniche informazioni rilevanti che si posso trarre dall'analisi degli spettri ER-FTIR riguardano la presenza di Biacca, confermando i risultati ottenuti con l'analisi XRF, e di oli siccativi utilizzati come leganti.

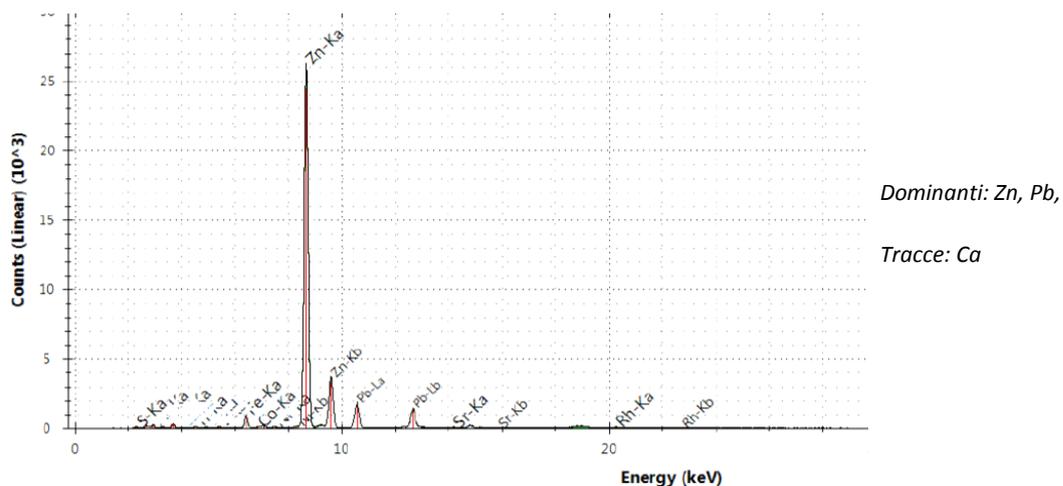


Figura 4.107 Spettro XRF X2

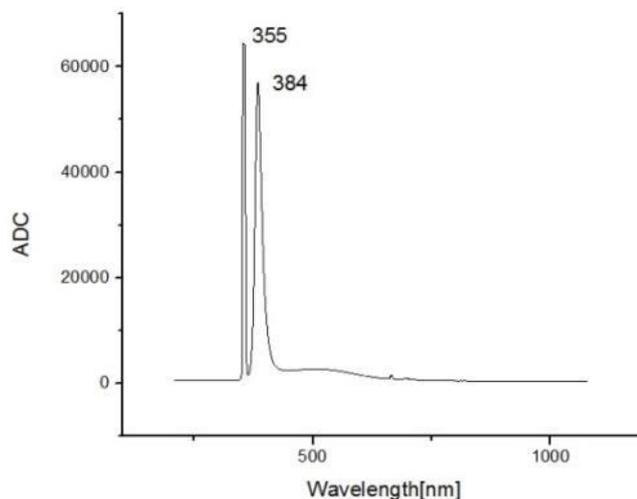


Figura 4.108 Spettro LIF L1

INCARNATI

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di Zinco e Ferro come elementi dominanti (Figura 4.109).

Anche in questo caso, a causa della rugosità della superficie, gli spettri ER-FTIR e Raman si presentano molto rumorosi e di difficile interpretazione le uniche informazioni certe riguardano la presenza di oli siccativi utilizzati come *medium* pittorico.

La presenza di Ferro potrebbe essere attribuita all'utilizzo dell'Ematite o di una terra rossa.

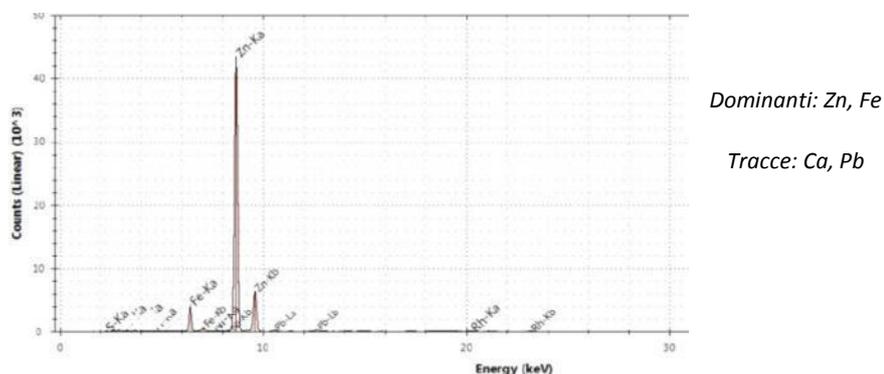


Figura 4.109 Spettro XRF X3

ROSSI

L'analisi XRF ha rilevato come elementi dominanti Ferro, Zinco e Calcio (Figura 4.110).

La presenza di Ferro è stata riscontrata anche dall'analisi Raman. Lo spettro Raman infatti, mostra i tipici picchi dell'Ematite (Fe_2O_3) a 290 e 413 cm^{-1} (Figura 4.111).

Molto probabilmente la presenza di Zinco è dovuta all'utilizzo di Bianco di Zinco.

Anche in questo caso lo spettro ER-FTIR è molto rumoroso e di difficile interpretazione. Le uniche informazioni ricavabili riguardano la presenza di un medium di natura lipidica.

La presenza di calcio potrebbe essere attribuita alla presenza di cariche come gesso o bianco san Giovanni.

Generalmente di colore bianco, tra le sostanze più utilizzate come cariche si può citare il Caolino ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), il Carbonato di Calcio (CaCO_3), Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

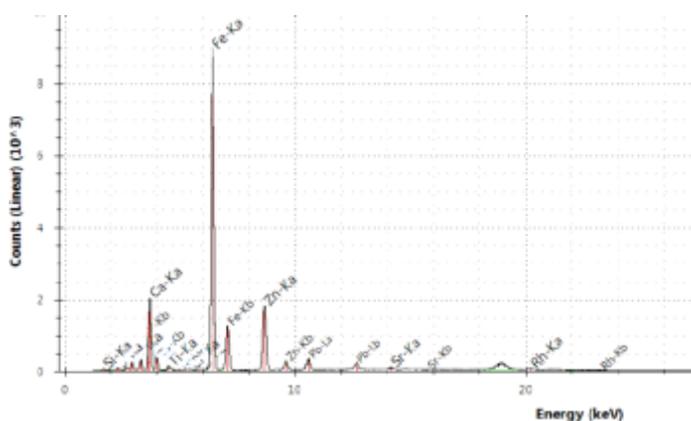


Figura 4.110 Spettro XRF X4

Dominanti: Zn, Fe, Ca

Tracce: Pb

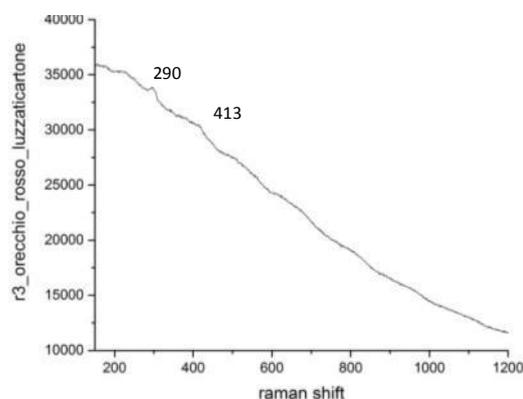


Figura 4.111 Spettro Raman R3

FLIM

Anche nell'opera "Ritratto di Luigi Luzzati", FLIM ha permesso di mappare la presenza dell'ossido di zinco nell'opera, come si può osservare nell'immagine sotto riportata. I valori di τ sono alti (<120ns) ciò sta a significare che l'ossido di zinco analizzato presenta delle cinetiche di decadimento della fluorescenza molto veloci.

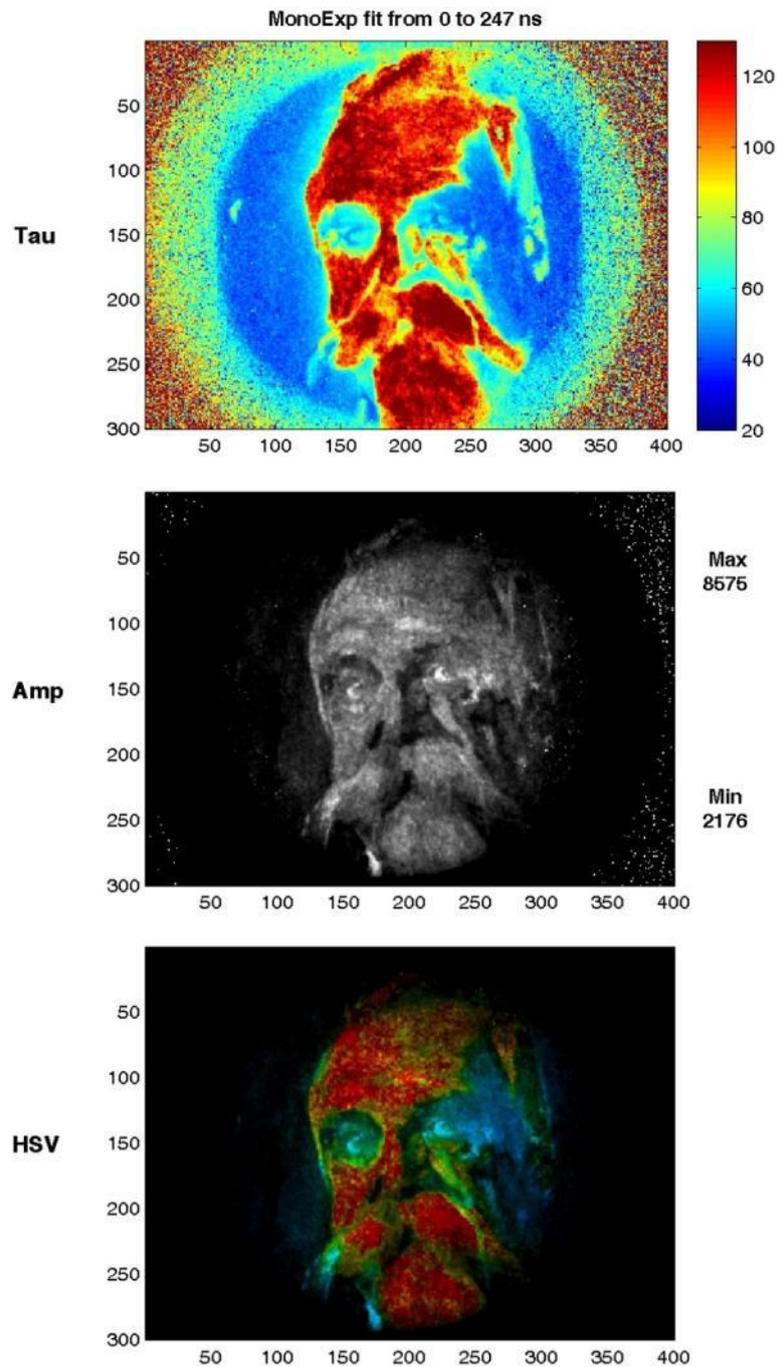


Figura 4.112 FLIM

4.2.7 Ritratto di Luigi Luzzati (1912)

Numero inventario museo: 2348
Titolo: <i>Ritratto di Luigi Luzzati</i>
Oggetto: Dipinto
Materia e tecnica: Olio su tela, 66x47
Datazione: 1912
Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna
Note: tela di tipo industriale

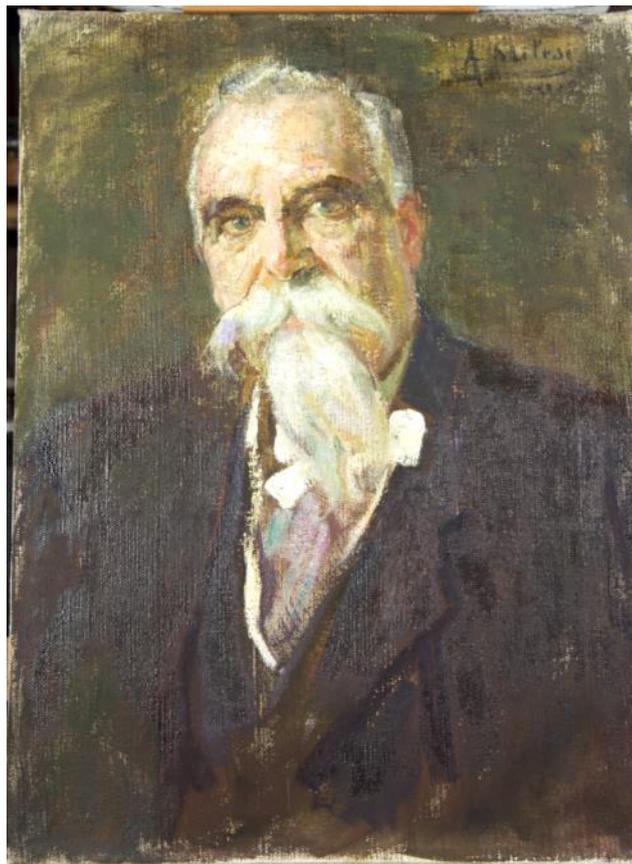


Figura 4.113 Fotografia in luce riflessa

L'opera oggetto di studio rappresenta lo stesso soggetto dell'opera precedente, in quanto l'opera su cartone rappresentava molto probabilmente il bozzetto preparatorio.

Come si può osservare dall'immagine in luce riflessa, l'opera presenta zone più lucide e zone più opache.

La presenza di pennellate più lucide è stata riscontrata anche su altre opere dello stesso artista. Le ipotesi sulla loro natura possono essere diverse:

- Utilizzo di Bitume, come riportato nel catalogo ufficiale dell'artista [64] ;
- Un diverso assorbimento da parte della tela del legante;
- Utilizzo di leganti lipidici di diversa natura che però, tramite le metodologie d'indagine utilizzate in questo elaborato, non possono essere caratterizzati.

Riflettografia IR e IR-Falso colore

L'immagine in IR permette di vedere il leggero tratto lasciato dall'artista per tracciare le linee guida per la costruzione dell'opera. L'immagine in falso colore, non da alcuna informazione discriminata per la caratterizzazione dei pigmenti utilizzata dall'artista; ma permette di osservare con maggior facilità la presenza di un materiale lucido, probabilmente di origine organica, che l'artista ha utilizzata solo in alcune zone del dipinto.

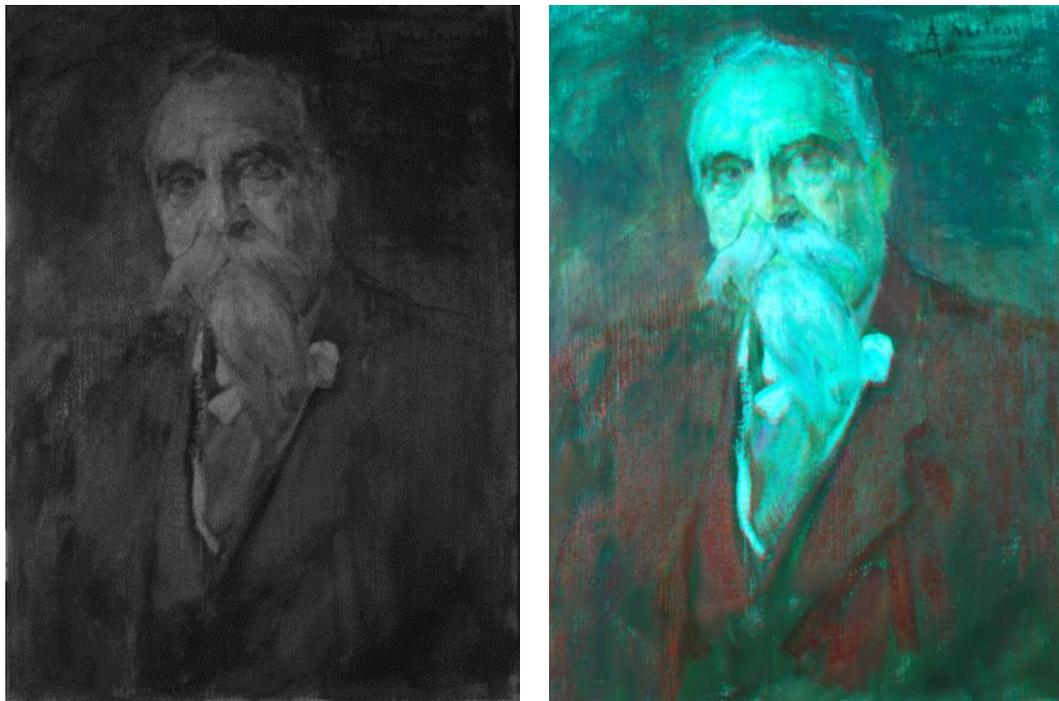


Figura 4.114-115 Riflettografia IR (filtro 850nm) e immagine in falso colore riflesso

Riflettografia UV

Tramite l'utilizzo della radiazione UV, è stato possibile osservare la fluorescenza verdina caratteristica dell'ossido di Zinco ben visibile soprattutto nell'immagine del particolare del papillon e della barba (**Fig.103**). Spesso l'utilizzo di questo tipo di indagine, permette di avere delle informazioni, anche se pur non in modo analitico, circa la presenza di determinati pigmenti.

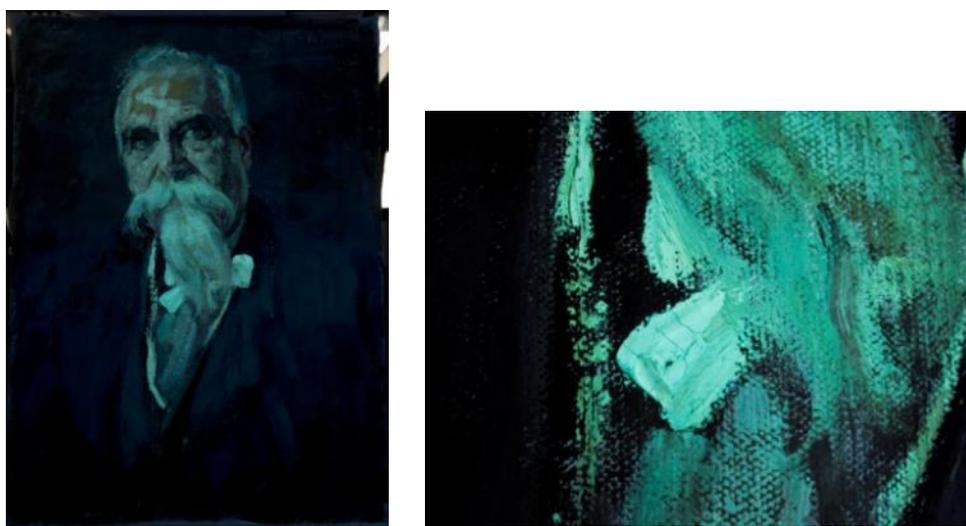


Figura 4.116-117 Riflettografia UV e fotografia macro di un particolare

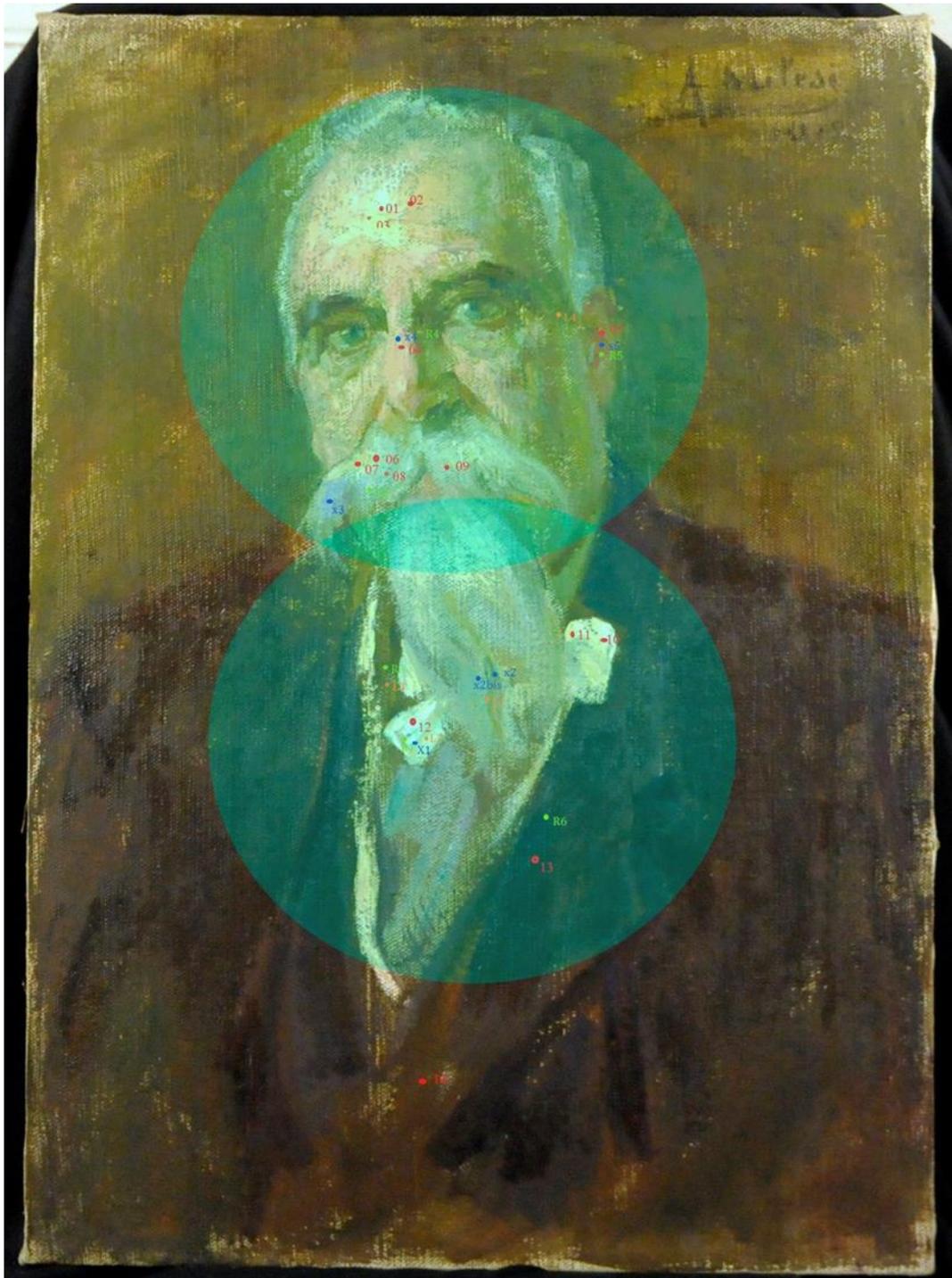


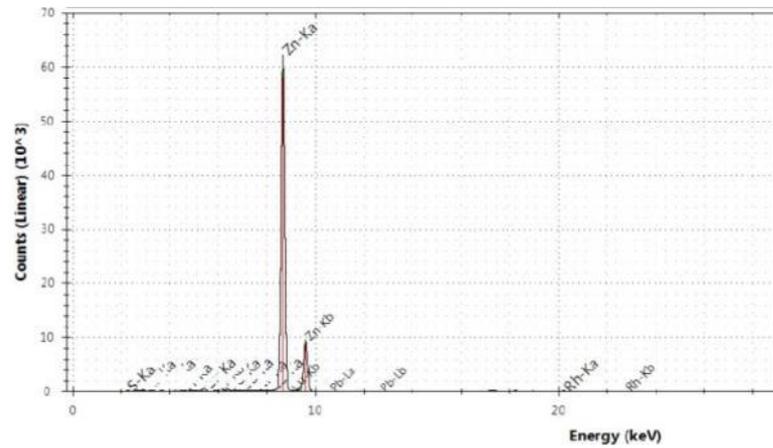
Figura 4.118 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco	Mil.07.12-11	X1	R1	L2	Zona colletto	Colletto
Incarnato	Mil.07.04	X4	R4		Zona Viso	naso
Rosso	Mil.07.05	X5	R5		Zona viso	orecchio
Lilla		X3				bafo

Tabella 4.11 Punti di misura

BIANCHI

L'analisi XRF (Figura 4.119), l'analisi Raman (Figura 4.120) e l'analisi LIF (Figura 4.121) confermano tutte la presenza di Bianco di Zinco anali. Lo spettro ER-FTIR, molto rumoroso, ha permesso di apprezzare solo il picco a $\approx 1740\text{cm}^{-1}$ attribuibile a un medium pittorico di natura lipidica e la presenza di solfati idrati ($\approx 1150\text{cm}^{-1}$ e relativi overtones nella regione tra i $2100\text{-}2000\text{cm}^{-1}$).



*Dominanti: Zn,
Tracce: Pb,S*

Figura 4.119 Spettri XRF X1

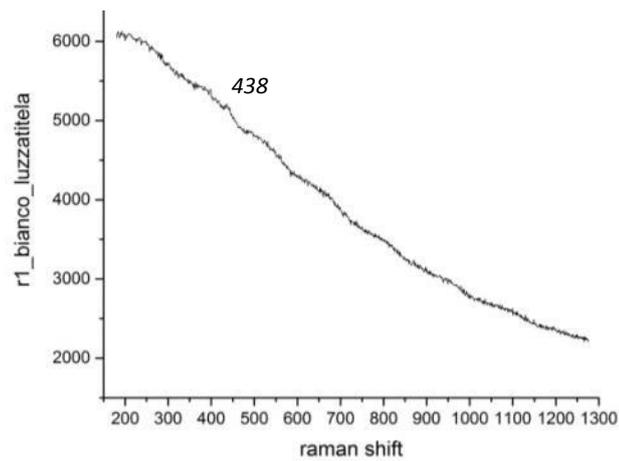


Figura 4.120 Spettro Raman R1

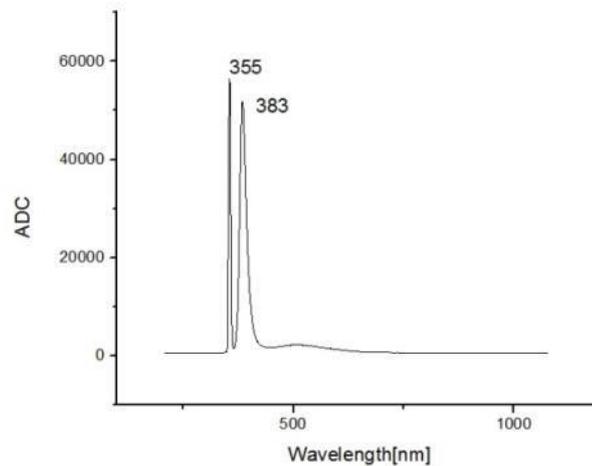


Figura 4.121 Spettro LIF L2

INCARNATI

L'analisi XRF ha mostrato la presenza di Zinco, Zolfo e Ferro (Figura 4.122). L'analisi Raman, confermando la presenza di Ferro, conferma la presenza di Ematite (Fe_2O_3) sono infatti presenti i picchi a 226-293-413-615 cm^{-1} (Figura 4.123).

Lo spettro ER-FTIR è molto rumoroso quindi non è stato possibile caratterizzarne tutti i picchi. Anche in questo caso è stato possibile identificare solo il picco del medium legante di natura lipidica a circa 1740 cm^{-1} .

Dai risultati ottenuti si ipotizza che l'incarnato è formato da una miscela di Bianco di Zinco, Ematite e solfati.

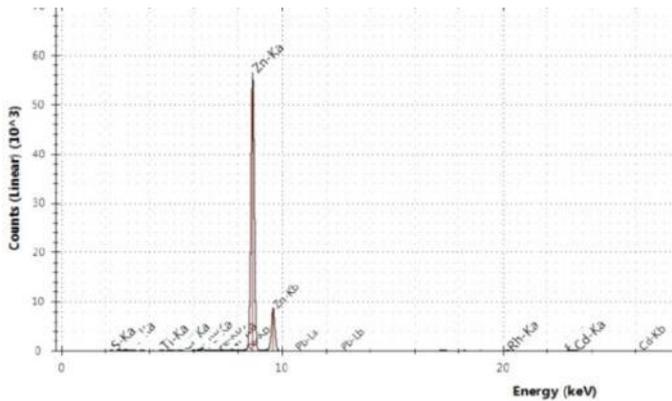


Figura 4.122 Spettro XRF X4

Dominanti: Zn

Presenti: Fe, S,

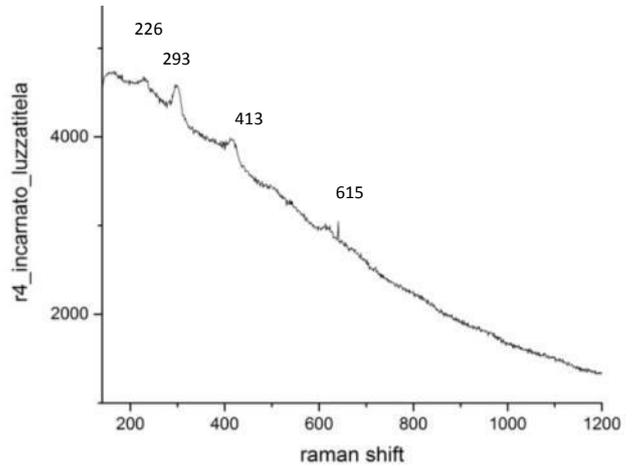
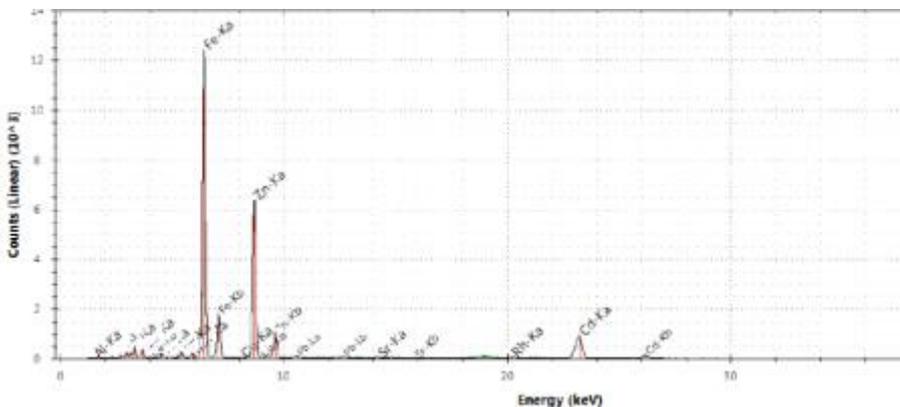


Figura 4.123 Spettro Raman R4.

ROSSI

L'analisi di fluorescenza X ha permesso di determinare la presenza di Ferro, Zinco, Piombo e Cadmio e Calcio (Figura 4.124). Dall'analisi di spettrometria Raman si evince la presenza di Ematite (226-293-413-615 cm^{-1}). Gli spettri ER FTIR risultano molto rumorosi e di difficile interpretazione a causa della rugosità della superficie.

Confrontando i diversi risultati ottenuti dalle analisi, e in accordo con i dati fino ricavati si ipotizza che la pittura oggetto di studio sia una miscela composta da Ematite, Bianco di Zinco, Bianca e Giallo di Cadmio.



Dominanti: Fe, Zn, Cd

Presenti: Pb

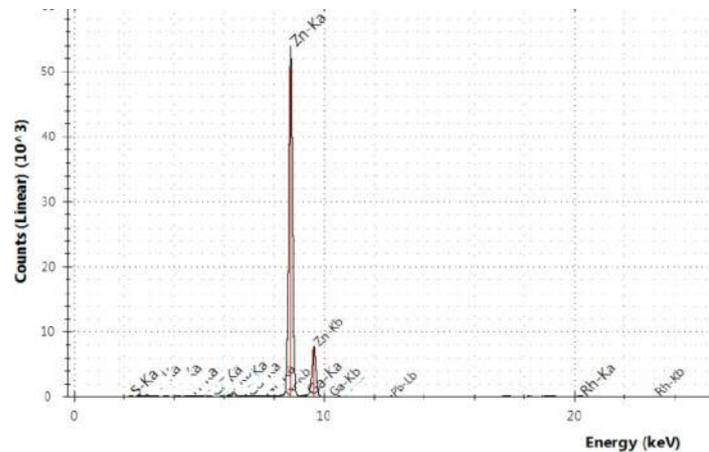
Figura 4.124 spettro XRF X5

VIOLETTO

L'analisi elementare ha determinato la presenza di Zinco, Cobalto e Arsenico. La presenza di tali elementi fa ipotizzare l'uso del viola di cobalto ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Questo pigmento di origine inorganica e sintetica fu inventato nella seconda metà del 1800. Colore amato dagli impressionisti tanto che Monet dichiarava "[...] *ho finalmente scoperto il vero colore dell'atmosfera: è violetto, l'aria fresca è violetta. Fra tre anni tutti lavoreranno con il violetto*" [65]. Nonostante la predilezione da parte degli impressionisti per i viola e i malva, loro tendevano a ottenerli mescolandoli (in genere con blu di cobalto o oltremare velato di lacca rossa), piuttosto che approfittare dei pigmenti violetti di cobalto e manganese che erano già disponibili nel periodo 1850-70. Questi nuovi pigmenti avevano solo una modesta forza colorante, ma davano una tinta più intensa di quella che si poteva ottenere con le miscele; Monet li amò più degli altri pittori, Renoir, al contrario, restò fedele alla miscela lacca/blu [66].

Vista la presenza anche dell'ossido di zinco, caratterizzato tramite l'analisi XRF, si ipotizza che la pittura sia composta da una miscela di Bianco di zinco e Viola di Cobalto.



Dominanti: Zn

Presenti: Co, As

Figura 4.125 Spettro XRF X3

FLIM

Nell' opera "Ritratto di Luigi Luzzati", FLIM ha permesso di mappare la presenza dell'ossido di zinco. I valori di τ registrati circa intorno ai 200ns ciò sta a significare che l'ossido di zinco analizzato presenta delle cinetiche di decadimento della fluorescenza molto veloci (Figure 4.126-127). E' interessante osservare come negli incarnati, dove l'ossido di zinco si trova in miscela con altri pigmenti (ossidi di ferro e solfati di calcio), i valori di τ cambiano notevolmente.

Tale fenomeno è ancora oggetto di studio, non si esclude però l'ipotesi che la diminuzione del tempo di decadimento della fluorescenza dell'ossido di zinco sia dovuta al fenomeno di quenching.

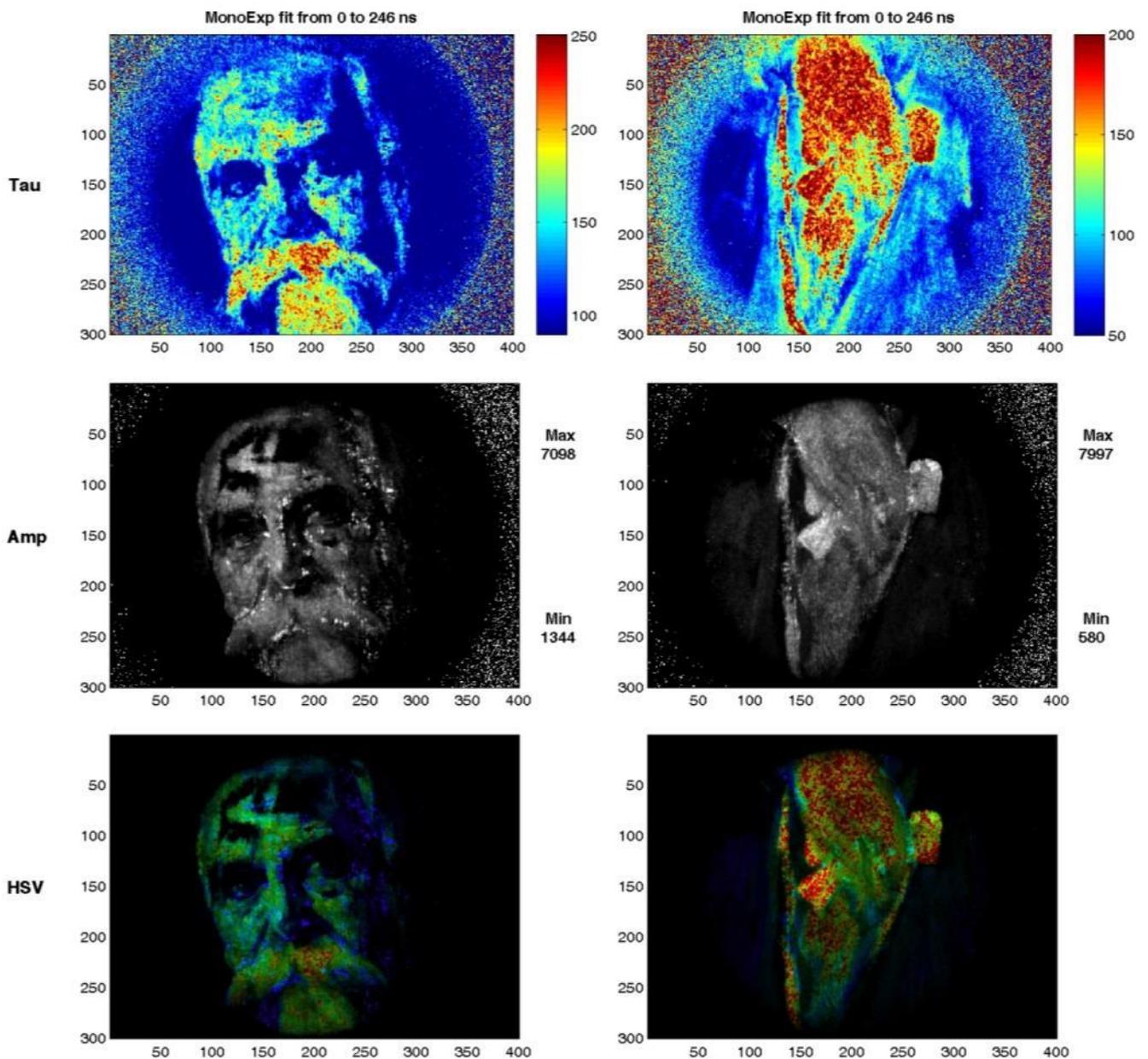


Figura 4.126 -127 FLIM

4.2.8 Ritratto di John Lavery (1912)

Numero inventario museo: 0619
Titolo: <i>Ritratto di John Lavery</i>
Oggetto: Dipinto
Materia e tecnica: Olio su cartone, 36x41,7
Datazione: 1912
Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna

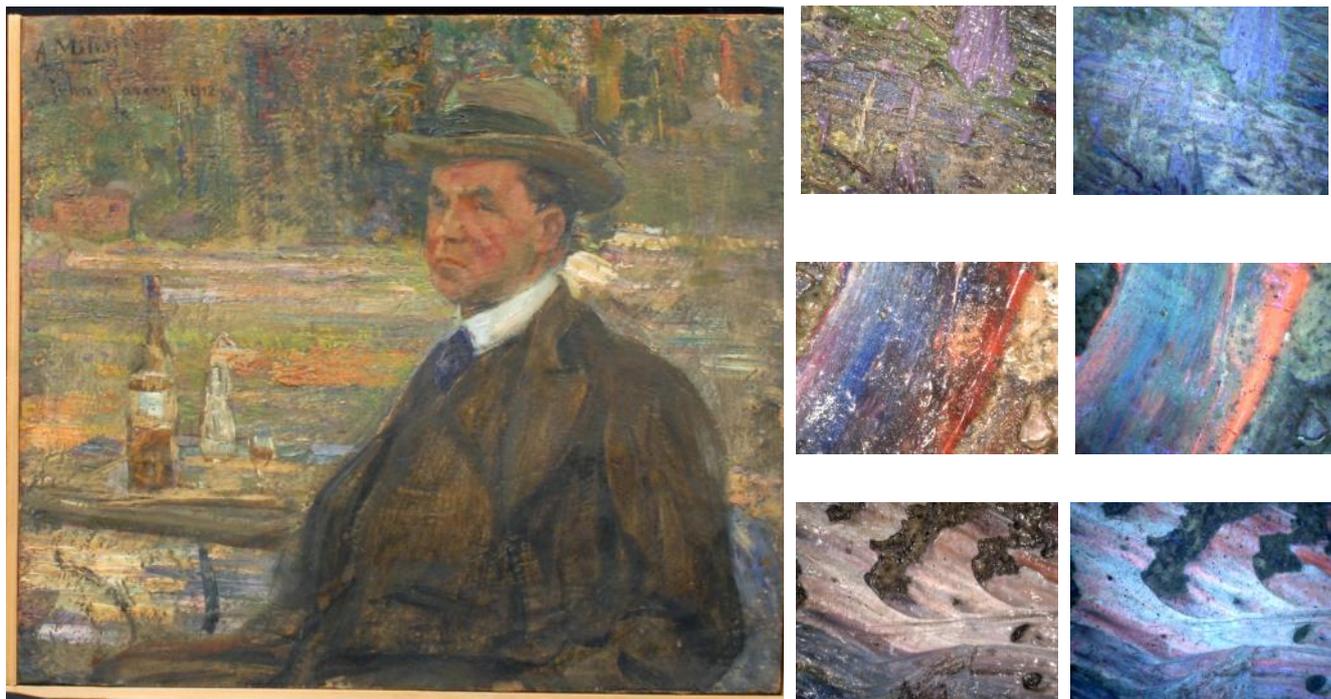


Figure 4.128-129-130-131-132-133-134 Immagine in luce riflessa e microfotografie (200X) in luce visibile e UV

L'opera oggetto di studio ritrae come soggetto il pittore inglese John Lavery. Anch'essa come le opere "*Ritratto di Bratti-Ricciotti*", "*Ritratto di Luigi Luzzati*" e "*Paesaggio con contadina*" è stata realizzata su cartone.

Le immagini al microscopio, realizzate con un ingrandimento di 200x, permettono di capire la complessità della pittura di Milesi. Nelle sue opere, salvo eccezioni in cui l'artista dipinge grandi campiture monocromatiche come sfondo, le pennellate non sono mai costituite da un unico colore. Molto probabilmente l'artista utilizzava un unico pennello creando così giochi di colore.

Riflettografia IR e IR-Falso colore



Figura.4.135 Riflettografia IR (Filtro 850nm)

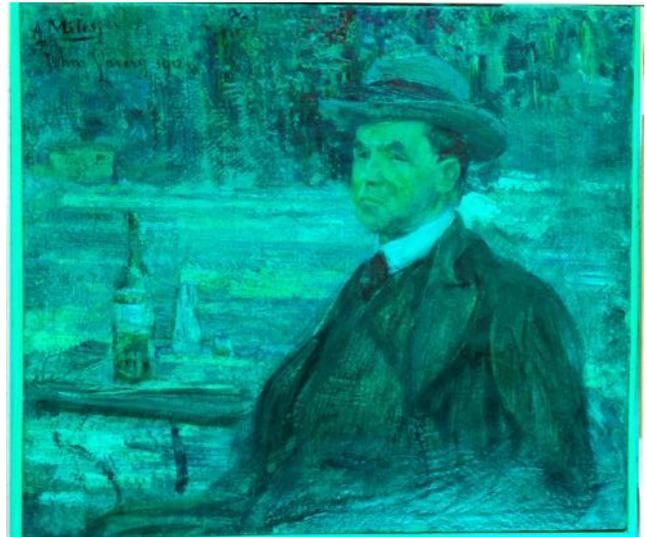


Figura 4.136 Immagine in falso colore riflesso

Le immagini in luce IR non hanno mostrato né disegno preparatorio, né pentimenti. L'immagine in falso colore riflesso non ha permesso di ottenere nessun informazione aggiuntiva.

Riflettografia UV

L'immagine UV ha permesso di osservare un particolare fluorescenza rossa nella zona della cravatta.



Figura 4.137 Immagine in luce UV



Figura 4.138 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco	Mil.08.01	X1		L1	Zona viso	Colletto
Incarnato	Mil.08.07	X3		L2	Zona Viso	Guancia
Blu	Mil.08.09	X2	R3	L3	Zona viso	Cravatta
Verde		X5	R5		Zona viso	Vicino al mento

Tabella 4.12 Punti di Misura

BIANCHI

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di Zinco.

La presenza di zinco è stata confermata anche dall'analisi LIF, infatti lo spettro mostra il tipico picco a 385 nm attribuibile alla fluorescenza dell'ossido di Zinco.

L'analisi ER-FTIR suggerisce la presenza di oli siccativi utilizzati come *medium* pittorico (Stretching C=O a 1745 cm^{-1}). Nello spettro sono visibili inoltre, le vibrazioni di legame attribuibili alla ν_3 (CO_3^{2-}) intorno ai 4336 e 4257 cm^{-1} e lo stretching asimmetrico del C-O intorno ai 1440 cm^{-1} . Nell'intorno di 1780 cm^{-1} troviamo le vibrazioni $\nu_1 + \nu_4$ (CO_3^{2-}) imputabili alla presenza di prodotti dovuti a un degrado di tipo fotochimico.

A circa 548 cm^{-1} è presente un'intensa banda associabile alle vibrazioni di legame Metallo+Ossigeno.

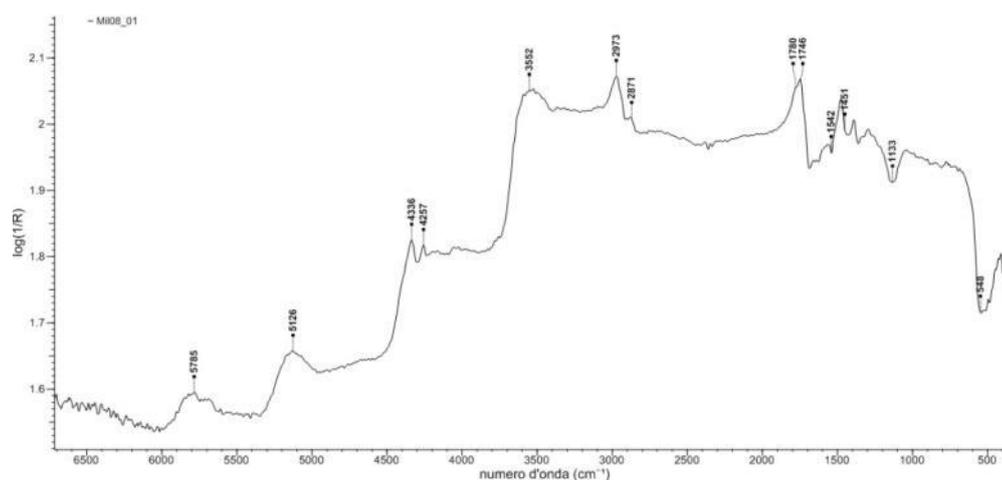


Figura 4.140 Spettro ER-FTIR Mil.08.01

INCARNATI

L'analisi XRF ha permesso di rilevare i seguenti elementi: Ferro, Zinco e Calcio (Figura 4.141).

La presenza di Zinco è stata provata anche dall'analisi LIF in quanto è presente il tipico picco a 385nm attribuibile alla fluorescenza dell'Ossido di Zinco.

Nello spettro ER-FTIR (Figura 4.142) si possono osservare le vibrazioni di legame tipiche dello stretching C=O degli oli siccativi a 1750 cm^{-1} . La presenza di materiale organico è confermato anche dalla presenza di due grandi bande a circa 2973-2882 cm^{-1} appurabili allo stretching del C-H. Inoltre, nello spettro sono presenti le vibrazioni di legame del CO_3^{2-} : le bande a circa 4342-4257 cm^{-1} sono attribuibili alle ν_3 del CO_3^{2-} e quella a 1460 cm^{-1} a riconducibile allo stretching asimmetrico del C-O. Anche in questo spettro si può osservare un allargamento di banda a circa 1780 cm^{-1} attribuibile ai processi di invecchiamento del film pittorico di tipo fotossidativo [67].

La presenza di overtones a circa 5143 cm^{-1} sono imputabili ν_3 degli OH così come i picchi a circa 3655 cm^{-1} sono attribuiti allo stretching degli O-H legati. In questo secondo spettro è possibile osservare anche le vibrazioni di legame dei solfati a circa 1133 cm^{-1} e i relativi overtones dei solfati idrati. Nella regione tra i 2000-2500 cm^{-1} sono presenti la bande a 2132 cm^{-1} imputabile alla $\nu_1 + \nu_3$ SO_4 e la banda a 2223 cm^{-1} attribuibile a $2 \nu_3 \text{SO}_4$ e $\nu_2 + \nu_L \text{H}_2\text{O}$ che fanno ipotizzare l'utilizzo di solfato di calcio biidrato. Inoltre, a 5143 è presente una banda molto intensa attribuibile alle $\nu_1/\nu_3 \text{OH} + \nu_2 \text{OH}$ [68].

La presenza di gesso è confermata anche dall'analisi XRF che ha rivelato la presenza di Calcio.

Infine, l'analisi XRF rilevando anche la presenza di Ferro permette di ipotizzare che il pigmento rosso utilizzato contenesse Ematite.

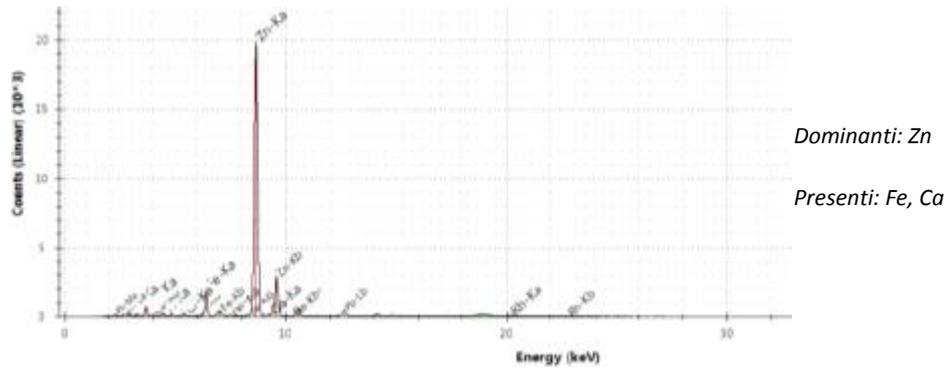


Figura 4.141 spettro XRF

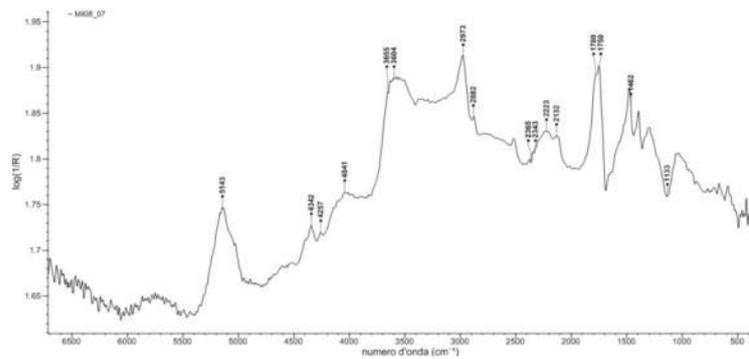


Figura 4.142 Spettro ER-FTIR Mil.08.07

BLU

L’analisi XRF ha rilevato la presenza di Zinco, Solfo, Mercurio, Cobalto, Calcio, Cadmio e Ferro (Figura 4.143). Sia l’analisi XRF che l’analisi Raman hanno rilevato la presenza di elementi caratteristici dei pigmenti rossi come il Mercurio (Vermiglione) e il Ferro (Ematite). L’analisi Raman, in particolare, ha confermato la presenza del Rosso Vermiglio (Figura 4.144). Per quanto riguarda la natura del pigmento Blu utilizzato da Milesi, visto i risultati ottenuti dall’analisi XRF, si ipotizza essere Blu di Cobalto ($CoAl_2O_3$).

Lo spettro ER-FTIR, molto rumoroso e di difficile interpretazione, presenta però lo stesso andamento dello spettro sopracitato, quindi si ipotizza la presenza di olio siccativo e gesso.

La compresenza di un pigmento blu e di pigmenti rossi potrebbe avvalorare quanto riscontrato attraverso l’osservazione microscopica (200X): le sfumature venivano create direttamente sul pennello che trasferite sulla tela si trasformavano in quei colori vibranti che caratterizzano le sue opere.

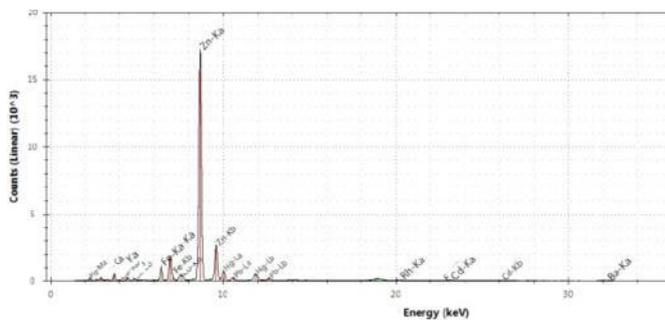


Figura 4.143 Spettro XRF X2

Dominanti: Z, Hg, Cd

Presenti: S, Co, Ca

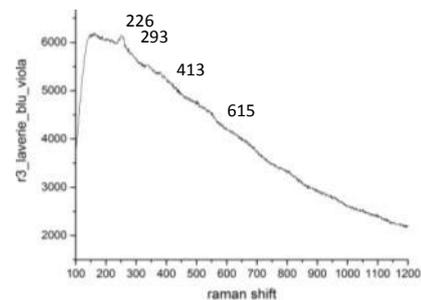


Figura 4.144 Spettro Raman R3

VERDI

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di : Zinco, Cromo, Piombo e Cadmio come elementi dominati.

Vista la compresenza di Cadmio e Cromo, e vista il tonalità di verde utilizzata dall'artista, si ipotizza che il pigmento utilizzato sia un Verde di Cadmio ($\text{CdS} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [69].

Non si esclude però l'ipotesi che possa essere invece una miscela di Ossidi di Cromo (Ossido di cromo opaco Cr_2O_3 o Viridian $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)/verde di Lamoriniere ($\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$)/ verde di Guignet ($\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCrO}_4$) e giallo di Cadmio ($\text{CdS} + \text{ZnO}$).

Purtroppo le metodologie utilizzate non permettono di caratterizzare con maggior precisione il pigmento verde utilizzato in quest'opera.

La presenza di Piombo è attribuibile alla presenza di Biacca.

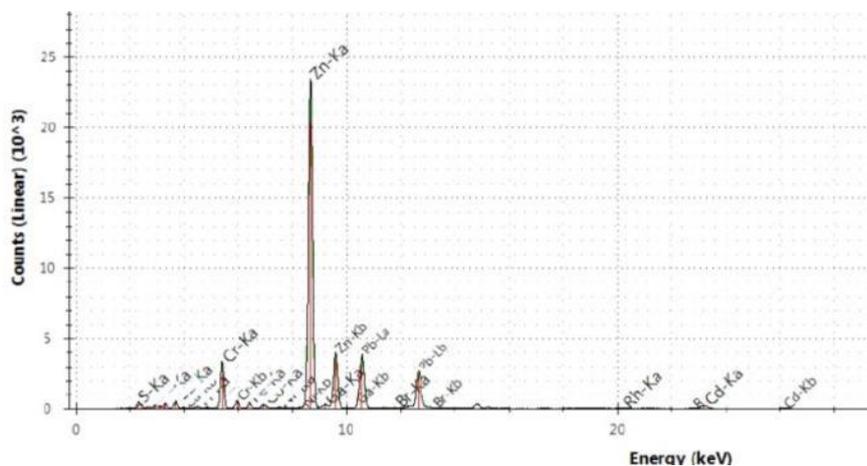


Figura 4.145 Spettro XRF X5

Dominanti: Zn, Cr,

Presenti: Pb, Cd

FLIM

L'analisi FLIM anche in questo caso ha permesso di mappare la distribuzione dell'ossido di zinco nell'opera. Nell'immagine relativa a τ sono chiaramente visibili le aree dipinte con tale pigmento (in rosso). E' inoltre interessante notare come il valore di τ cambia nel resto dell'opera nonostante sia stata sempre rilevata la presenza di ossido di zinco. Il motivo di tale fenomeno ancora oggetto di studio.

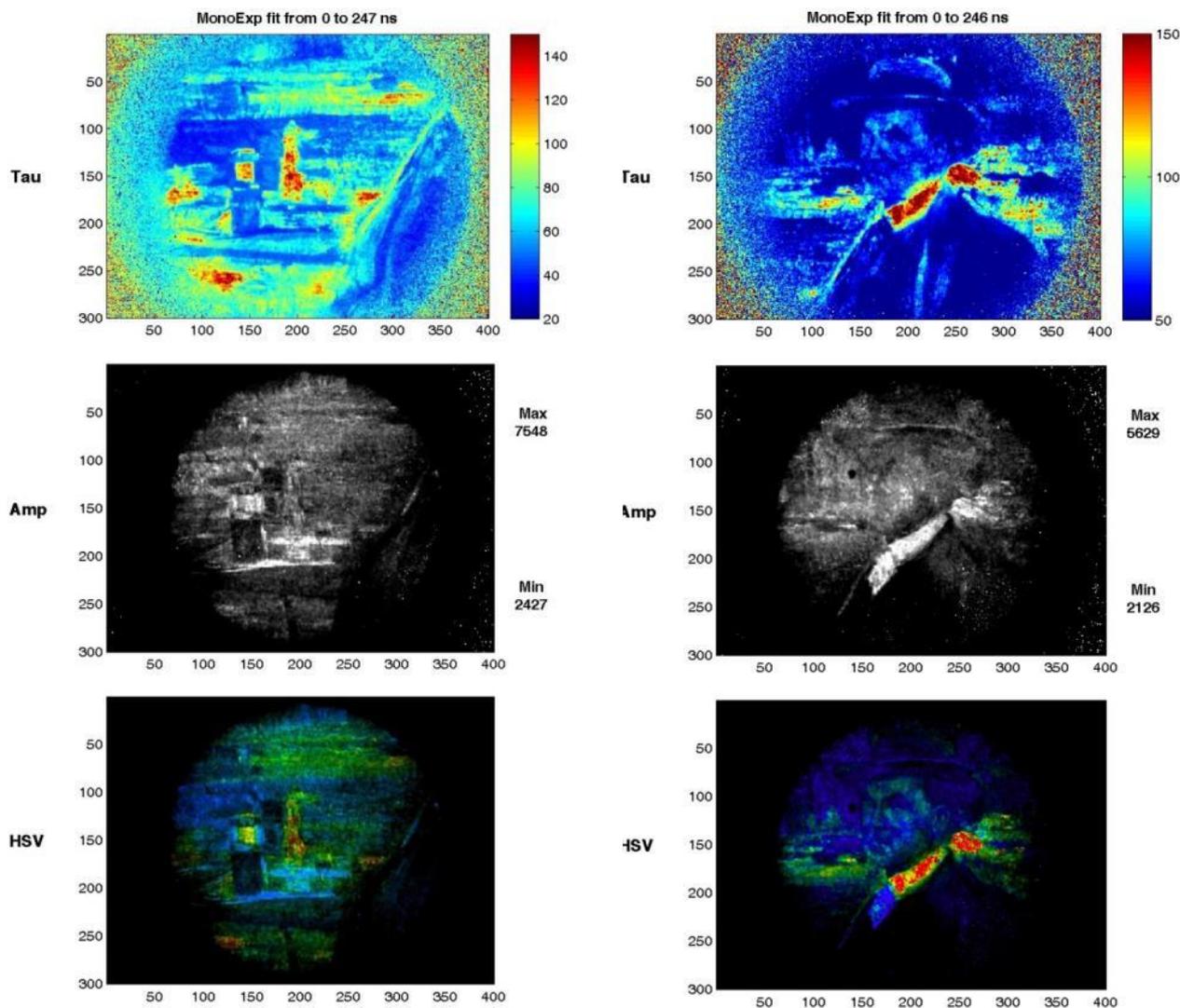


Figure 4.146-147 FLIM

4.2.9 Paesaggio con contadina (1909-1740)

Numero inventario museo:3924

Titolo: *Paesaggio con contadina*

Oggetto: Dipinto

Materia e tecnica: Olio su tavola, 31,5x41

Datazione: 1909-1940

Sede Museale: Ca' Pesaro- Galleria internazionale di arte moderna



Figura 4.148 Immagine in luce riflessa

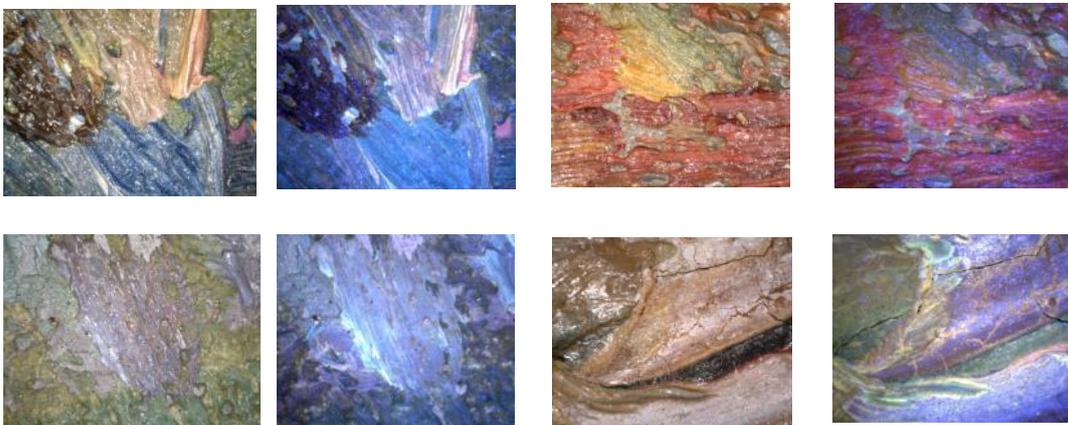


Figura 4.149-150-151-152-153-154-155-156 Immagini realizzate con microscopio di contatto dino-lite (200x) sia in luce visibile che in luce UV

Riflettografia IR e IR Falso colore

Le immagini in luce IR non hanno mostrato né disegno preparatorio, né pentimenti. L'immagine in falso colore riflesso non ha permesso di ottenere informazioni aggiuntive.



Figura 4. 157 Riflettografia IR (Filtro 850nm)



Figura 4.158 Immagine in falso colore riflesso

Riflettografia UV

La riflettografia UV non ha evidenziato alcuna fluorescenza caratteristica. Inoltre, non è stata rilevata la presenza di uno strato di vernice finale.



Figura 4.151 Immagine in luce UV



Figura 4.159 Punti di misura

	ER-FTIR	XRF	RAMAN	LIF	FLIM	Note
Bianco 1	Mil.10.01	X4	R4		Zona contadina	manica
Bianco 2		X7	R7	L2	Zona mucca	mucca
Bianco 3		X6	R10		Zona mucca	ruota
Incarnato		X2	R5		Zona contadina	viso
Rosso	Mil.10.07-08	X1	R2	L3	Zona contadina	copricapo
Blu	Mil.10.03-04	X5			Zona contadina	gonna
Verde	Mil.10.05	X9			Zona mucca	prato
Lilla 1	Mil.10.11	X3	R3	L5	Zona mucca	Dorso mucca
Lilla 2		X8	R6		Zona mucca	Dorso mucca

Tabella 4.13 Punti di misura

BIANCHI

L'analisi elementare di fluorescenza raggi X ha rilevato la presenza di Zinco, Titanio, Piombo e Calcio (Figura 4.160). La presenza di questi elementi fa ipotizzare quindi che l'artista, al passo con le innovazioni in ambito dei materiali utilizzati in pittura, avesse utilizzato Bianco di Titanio (TiO_2). Il bianco di Titanio è un pigmento introdotto circa nel 1910. Questo si trova in tre forme cristalline: Anatasio, Rutilio e Brookite. Visto i costi di produzione, all'ossido di Titanio spesso venivano addizionati diversi fillers quali Bianco di Zinco, Carbonato di Calcio o Biacca [70].

La presenza di Biossido di Titanio è stata confermata anche dall'analisi Raman. Nello spettro Raman sono presenti i picchi attribuibili all'Atanasio a 144, 395, 517, 639 cm^{-1} (Figura 4.161) [71].

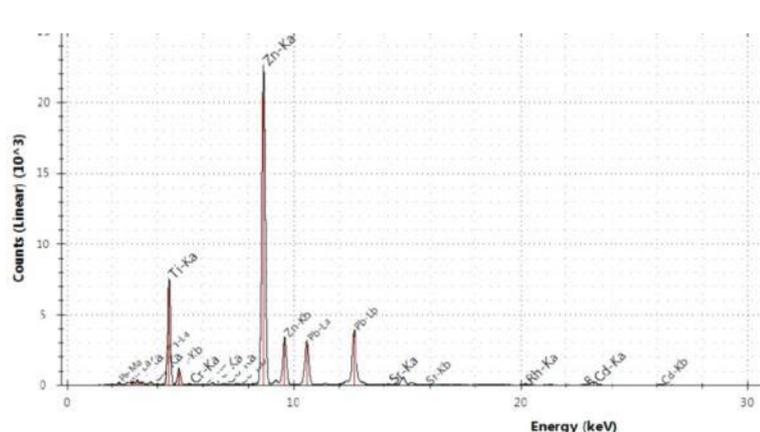


Figura 4.160 Spettro XRF X7

Dominanti: Zn, Cr,

Presenti: Pb, Cd

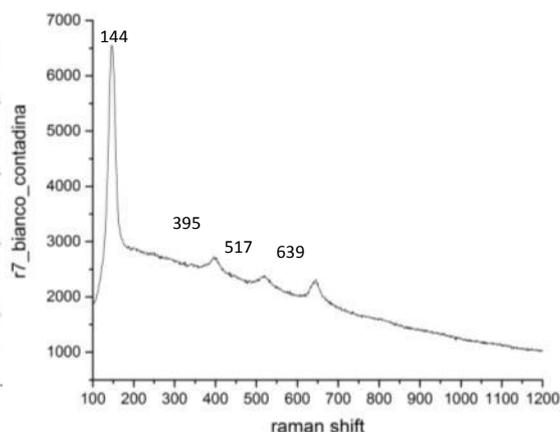


Figura 4.161 Spettro Raman R7

INCARNATI

L'analisi XRF ha permesso di identificare la presenza di Zn, Hg e Ti. Nonostante lo spettro Raman risulti essere rumoroso, sono comunque visibili, anche se poco definiti, i picchi attribuibili al Bianco di Titanio (144, 395, 517, 639 cm^{-1}) al e Vermiglione (253-343 cm^{-1}) (Figura 4.162).

Dal confronto con le differenti tecniche d'analisi (XRF, Raman e ERFTIR) si ipotizza che la pittura sia una miscela di Bianco di Titanio, Bianco di Zinco, Vermiglione e Olio siccativo.

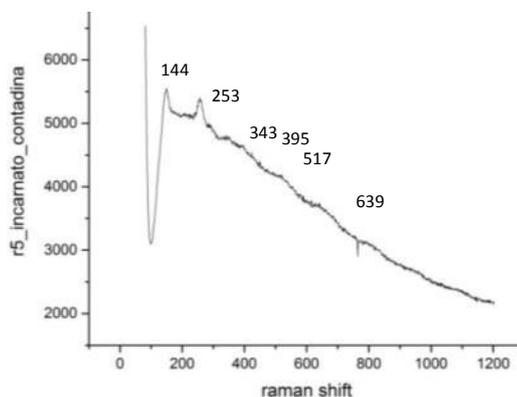


Figura 4.162 Spettro Raman R5

ROSSI

L'analisi XRF ha rivelato la presenza di Piombo, Zinco, Cadmio, Ferro e Mercurio.

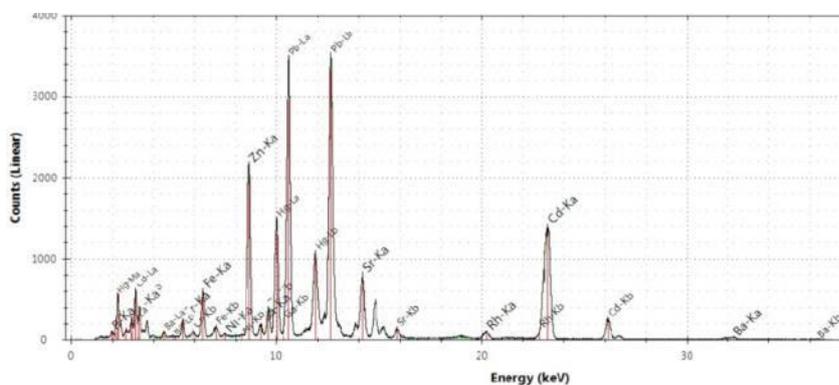
La presenza di piombo ci fa ipotizzare l'utilizzo di Biacca, confermato anche dall'analisi ER-FTIR, mentre la presenza di Zinco all'uso del Bianco di Zinco.

Mercurio, Ferro sono responsabili della colorazione rossa. La presenza di mercurio fa ipotizzare l'utilizzo di vermiglione, confermato anche dall'analisi Raman mentre quella del Ferro all'utilizzo dell'Ematite.

Dai risultati ottenuti da questa analisi si può escludere l'ipotesi che il pittore abbia utilizzato Rosso di Cadmio in quanto non è stata rilevata la presenza congiunta di Cd e Se.

Il rosso di Cadmio è una miscela di solfuro e seleniuro di cadmio (CdS(Se)). Il colore ha una tonalità che può variare dall'arancio chiaro fino al porpora ed ha un elevato potere coprente. Dopo la sua scoperta molti pigmenti rossi, ma soprattutto il Vermiglione, vennero sostituiti dal questo colore. Essendo il cadmio un elemento tossico, oggi questo pigmento viene sostituito con azocoloranti [72].

La presenza di cadmio potrebbe essere attribuita all'utilizzo di Giallo di Cadmio (CdS).



Dominanti: Zn, Pb, Hg

Presenti: Fe, Cd

Figura 4.163 Spettro XRF X1

Di notevole interesse sono gli spettri ERFTIR: l'analisi di spettrometria infrarossa portatile ha permesso di determinare la presenza delle legante di natura lipidica che a differenza degli spettri fino ad ora analizzati si presenta con un intenso e stretto picco a circa 1740 cm^{-1} attribuibile alle vibrazioni di legame del C=O. La differente forma del picco, potrebbe essere dovuta o all'utilizzo di un legante meno invecchiato (ipotesi che potrebbe essere giustificata dal fatto che negli spettri relativi a quest'opera non è mai stata rilevata l'allargamento del picco verso numeri d'onda maggiore dovuta a processi di invecchiamento fotochimico) o al diverso comportamento dell'olio dovuto all'utilizzo di pigmenti differenti come il bianco di titanio.

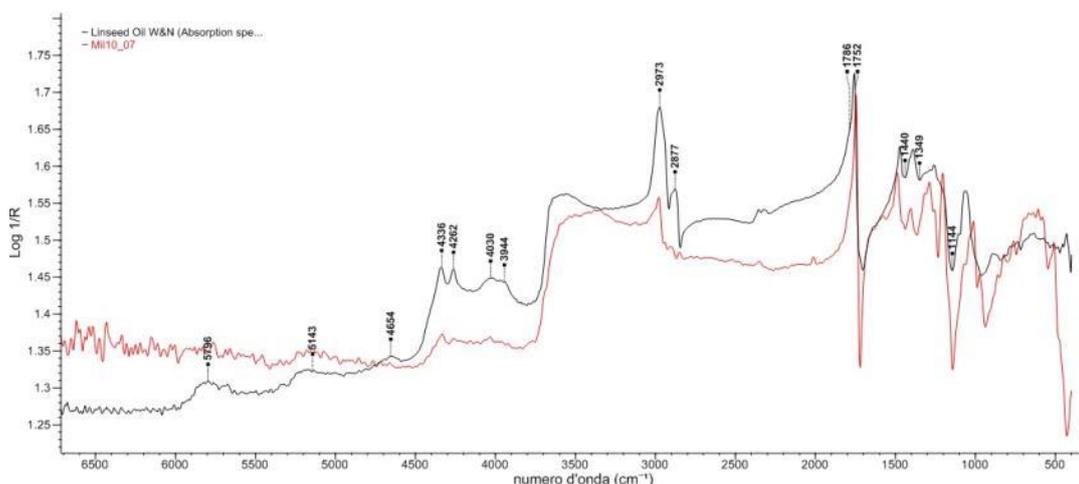


Figura 4.164 Spettro ER-FTIR Mil.10.07-08

BLU

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di Zinco, Piombo, Ferro, Cobalto, Bario e Alluminio.

La compresenza di Cobalto e Alluminio fanno ipotizzare che il pigmento blu sia Blu di Cobalto (CoAl_2O_3) in miscela con Bianco di Zinco, Biacca.

Lo spettro ER-FTIR, rumoroso, ha permesso di individuare il legante lipidico ($1745\text{-}1440\text{-}1133\text{ cm}^{-1}$).

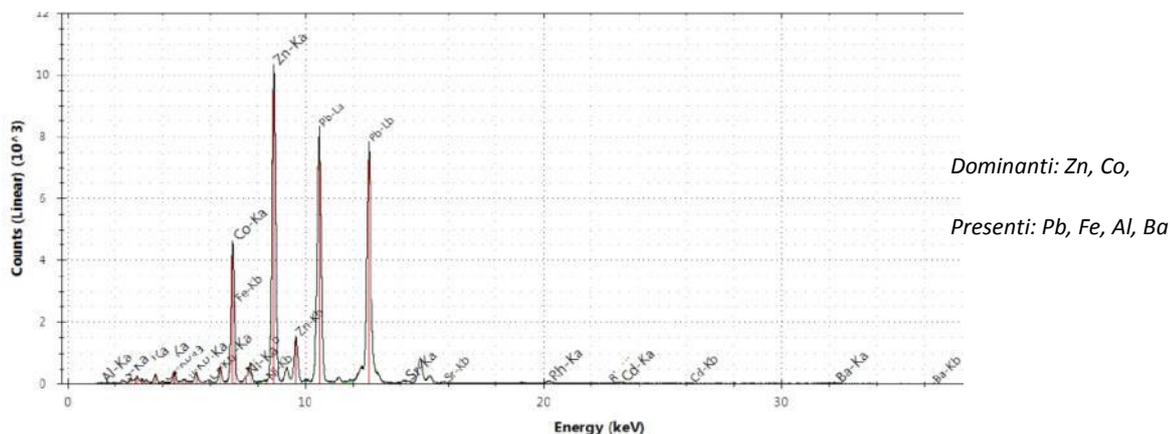


Figura 4.165 Spettro XRF X5

VERDI

L'analisi XRF ha rilevato la presenza di Cromo, Piombo, Zinco e Cadmio come elementi dominanti (Figura 4.166).

Come nei verdi precedentemente analizzati, vista la compresenza di Cadmio e Cromo, e vista la tonalità di verde utilizzata dall'artista, anche in questo caso si ipotizza che il pigmento utilizzato sia un Verde di Cadmio ($\text{CdS} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Non si esclude, però, anche l'ipotesi che possa essere invece una miscela di Ossidi di Cromo (Ossido di cromo opaco Cr_2O_3 o Viridian $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / verde di Lamoriniere ($\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$)/ verde di Guignet ($\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCrO}_4$) e giallo di Cadmio ($\text{CdS} + \text{ZnO}$).

Purtroppo le metodologie utilizzate non permettono di caratterizzare con maggior precisione il pigmento verde utilizzato in quest'opera

La presenza di Piombo è attribuibile alla presenza di Biacca.

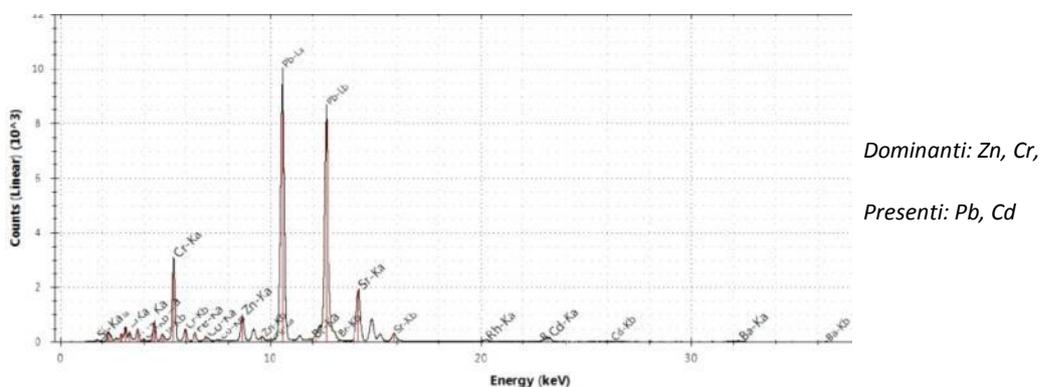


Figura 4.166 Spettro XRF X9

VIOLETTO

L'analisi elementare ha determinato la presenza di Arsenico, Cobalto, Piombo, Zinco e Bario. La presenza di tali elementi fa ipotizzare l'uso del viola di cobalto ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) miscelato Bianco di Zinco, Biacca e Barite. In accordo con tutte le misure effettuate, anche in questo caso Milesi utilizza come legante pittorico un olio siccativo.

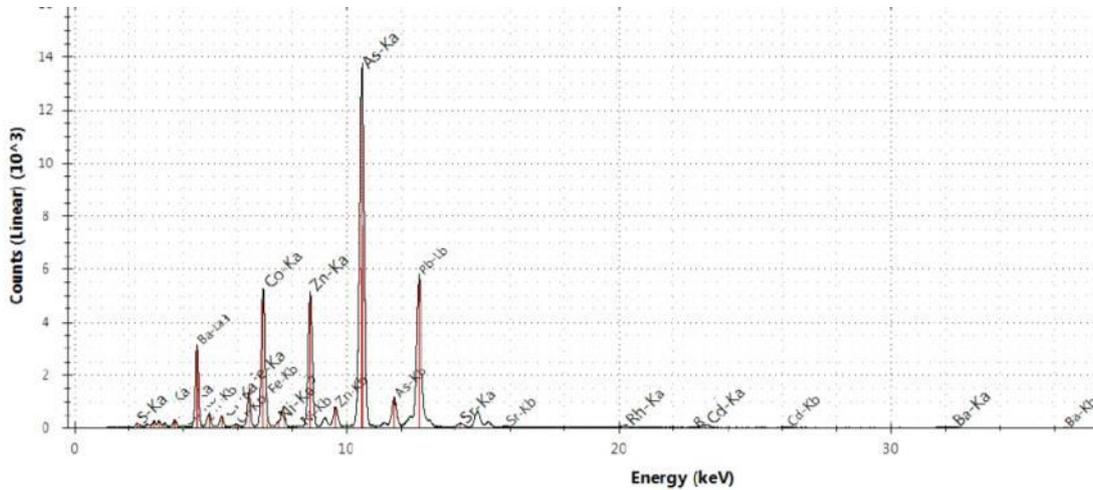


Figura 4.167 Spettro XRF X3

FLIM

Anche in quest'ultima opera è stato possibile mappare la distribuzione dell'ossido di Zinco. Come confermato dalle altre analisi, in quest'opera l'ossido di zinco è stato soppiantato dal Bianco di Titanio quindi la sua presenza si ipotizza essere o sotto forma di filler o sotto forma di pigmento. Tale ipotesi nasce a seguito dell'osservazione dell'immagine relativa a τ la presenza di ossido di Zinco è molto più marcata in alcune pennellate (bianchi, lilla, incarnati). I motivi di tale fenomeno però sono ancora oggetto di studio.

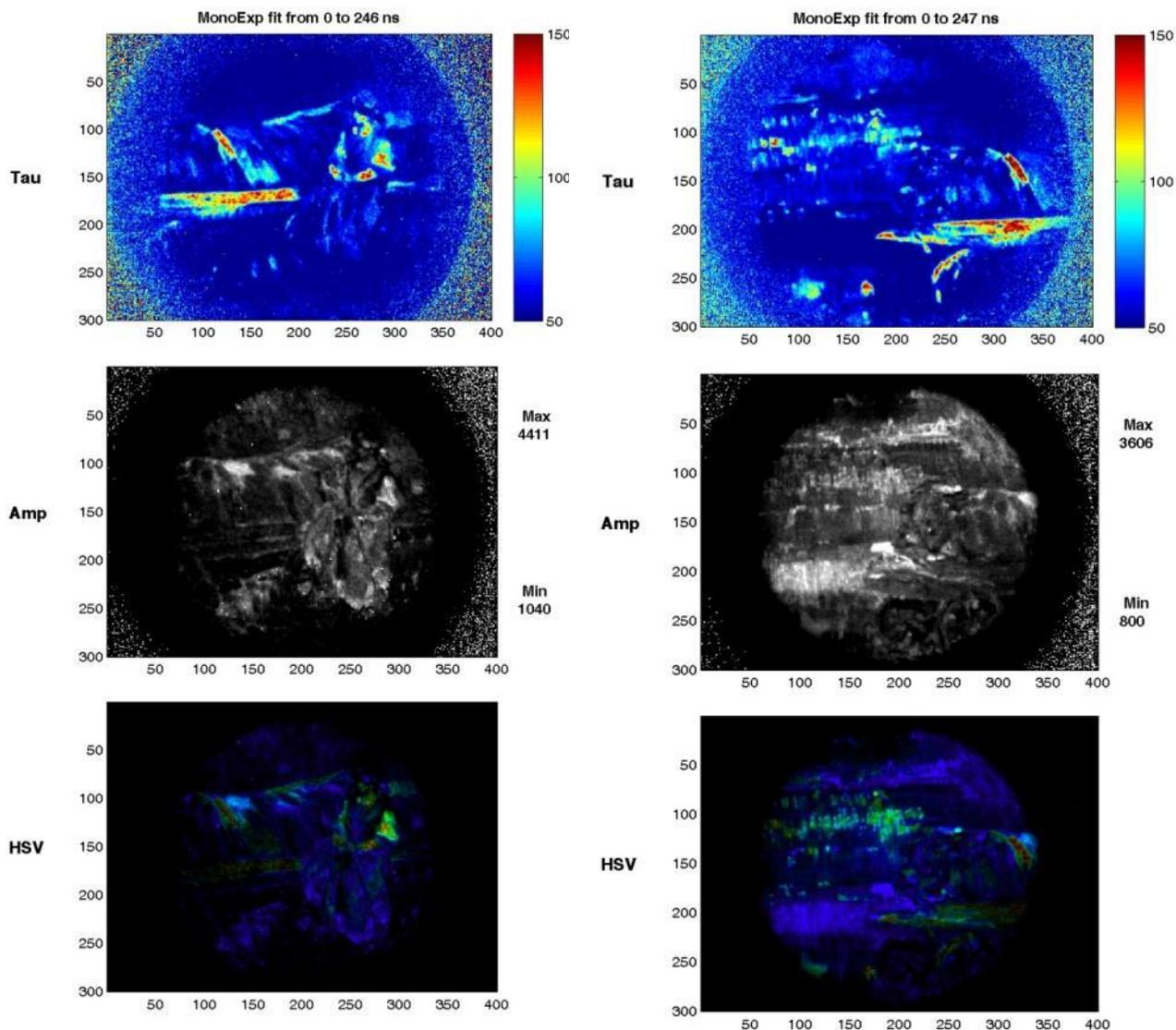


Figure 4.168-169 FLIM

4.2.10 Riepilogo dei Risultati

In questo lavoro di tesi sono state analizzate dieci opere, , di cui quattro realizzate su cartone e sei su tela, datate tra 1889 e il 1940.

I dipinti selezionati sono stati studiati con approccio multianalitico non invasivo mediante l'uso di tecniche di Imaging e analisi elementari e spettroscopiche *in situ*.

Le tecniche di imaging basate sulla fluorescenza UV , la Riflettografia IR, e le riprese in falso colore, hanno permesso di mappare i pigmenti e la loro distribuzione, osservare la presenza di disegni preparatori e di pentimenti. Pigmenti e leganti sono stati studiati combinando analisi di spettroscopia Raman, Fluorescenza raggi X (XRF), Spettroscopia IR in Trasformata di Fourier (ER-FTIR), Laser-induced fluorescence (LIF) and Fluorescence Lifetime Imaging (FLIM).

L'analisi spettroscopica ER FTIR oltre a permettere l'identificazione del medium pittorico di natura lipidica, ha permesso l'individuazione di carbossilati metallici.

Trattandosi di pitture moderne di tipo industriale è però difficile riuscire a determinare se gli stearati rilevati sono attribuibili a processi di depolimerizzazione del film pittorico e la formazione di carbossilati di metalli pesati o aggiunti in pasta, durante il processo industriale, come stabilizzanti.

E' noto che durante l'essiccamento del film pittorico avvengono contemporaneamente processi di polimerizzazione e reazioni di scissione di legami e frammentazione delle catene degli acidi grassi con la formazione di acidi carbossilici e prodotti volatili. Gli acidi carbossilici in presenza di metalli come Piombo, Zinco (presenti sotto forma di Bianco di Zinco (Zno) e Biacca ($PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$) possono saponificare formando sali ionici.

Inoltre, è ormai appurato che per migliorare le proprietà reologiche, chimico-fisiche ed estetiche delle pitture, ed abbassare i costi di produzione, le case produttrici di colori inserivano all'interno della formulazione moltissimi additivi come gli iniziatori per catalizzare i processi di polimerizzazione o gli stearati metallici per stabilizzare e per facilitare la dispersione del pigmento nel legante.

I risultati delle pitture analizzate sono riportate nella tabella 4.14

Considerazioni stilistiche

Tramite l'analisi di riflettografia infrarossa è stato possibile comprendere la tecnica pittorica di Milesi: confermando quanto riportato nella sua monografia, l'artista non tracciava un vero e proprio disegno preparatorio ma piuttosto rapide linee che lo aiutavano nell'impostazione dell'opera. Molto probabilmente, come riportato dal Tiozzo erano costituite da diluizioni di tavolozze precedenti.

Le opere del Milesi sono generalmente caratterizzate da tratti rapidi, veloci e carichi di materia e colori vibranti. Le sfumature di colore, infatti, vengono create dalla casualità della pennellata conferendo alle sue opere un forte carica espressiva.

La riflettografia UV e l'immagine in falso colore riflesso hanno permesso di osservare la presenza di una sostanza di natura organica, che veniva passata successivamente dall'artista per enfatizzare i volumi, confermando quanto riportato dalle fonti storico-artistiche. La natura di tale sostanza non è stata però determinata.

Dal confronto con i risultati ottenuti dalle tecniche utilizzate è possibile affermare che l'artista utilizzasse prodotti di tipo industriale (tele, pennelli e tubetti di colore).

L'evoluzione dei materiali utilizzati dall'artista sono in accordo con l'evoluzione dei materiali artistici avvenuta a cavallo tra i due secoli.

Infine la tecnica FLIM, oltre a mappare la distribuzione dell'ossido di zinco all'interno dell'opera, ha permesso di osservare dei cambiamenti relativi al decadimento della fluorescenza che potrebbero essere ottimi spunti per ulteriori studi sulla fluorescenza dell'ossido di zinco.

Tabella 4.14: Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti

TITOLO		PIGMENTI/FILLERS	LEGANTE LIPIDICO (olio siccativo)	CARBOSSILATI METALLICI	DEGRADO FOTOSSIDATIVO del legante
<i>Figura femminile con secchio e scorcio sul canale veneziano (1889)</i> Olio su tela	BIANCHI	Biacca, Barite	*	NR	*
	INCARNATO	Biacca, Barite, Vermiglione	*	NR	*
	ROSSO	Biacca, Barite, Vermiglione	*	NR	*
<i>Puttino neonato 1897</i> Olio su tela	BIANCHI	Biacca, Gesso, Bianco di Zinco	*	NR	*
	ROSSI	Biacca, Gesso, Bianco di Zinco, Vermiglione	*	NR	*
	GIALLI	Biacca, Bianco di Zinco, Ocra gialla	*	NR	NR
<i>Ritratto femminile 1897</i> Olio su tela	PREPARAZION E (bianca)	Gesso?, Bianco San Giovanni?, Bianco di Zinco		NR	NR
	BIANCHI	Bianco di Zinco		NR	NR
	INCARNATI	Biacca, Bianco di zinco, Vermiglione	*	NR	NR
	ROSSI	Bianco di Zinco, Vermiglione	*	NR	NR
	SFONDO	Biacca, Biacca, Bianco di Zinco, Verde di Cromo Opaco, Verde di Cromo trasparente, Verde di Lamoniere	*	NR	NR
<i>Ritratto del maestro Antonio Acerbi 1898</i> Olio su tela	BIANCHI	Bianco di Zinco	*	-	*
	INCARNATI	Bianco di Zinco, Ematite?	*		
	ROSSI	Biacca, Gesso, Bianco San Giovanni, Bianco di Zinco, Ematite	*	-	*
	VERDI	Biacca, Verde di Cromo Opaco, Verde di Cromo	*	-	

		trasparente, Verde di Lamoniere, Bianco di Zinco, Giallo di Cadmio			
	SFONDO1 (tela)	Bianco San Giovanni, Bianco di Zinco	*	-	*
	SFONDO 2 (pennellata)	Gesso, Barite, Bianco San Giovanni, Bianco di Zinco	*	*	*
<i>Ritratto di Lorenzo Perosi</i> 1899 Olio su tela	INCARNATI	Biacca, Bianco di Zinco, Ematite?, Ocra rossa?	*	NR	*
	ROSSI	Biacca, Bianco di Zinco, Ematite?, Rosso di Cadmio?	*	NR	*
<i>Ritratto di Luigi Luzzati</i> 1912 Olio su cartone	BIANCHI	Biacca, Bianco di Zinco	*	NR	NR
	INCARNATI	Bianco di Zinco, Ematite? Ocra rossa?	*	NR	NR
	ROSSI	Bianco di Zinco, Ematite	*	NR	NR
<i>Ritratto di Luigi Luzzati</i> 1912 Olio su tela	BIANCHI	Bianco di Zinco, Solfati?	*	*	*
	INCARNATI	Bianco di Zinco, Solfati, Ematite	*	*	*
	ROSSI	Biacca, Bianco di Zinco, Ematite, Rosso di Cadmio	*	*	*
	VIOLETTI	Bianco di Zinco, Violetto di Cobalto			
<i>Ritratto di John Lavery</i> 1912 Olio su cartone	BIANCHI	Bianco di Zinco	*	NR	*
	INCARNATO	Gesso, Bianco di Zinco, Ematite?, Terra rossa?	*	NR	*
	BLU	Gesso, Bianco di Zinco, Vermiglione, Blu di Cobalto	*	NR	*
	VERDI	Biacca, Verde di Cromo Opaco, Verde di Cromo trasparente, Verde di Lamoniere,			

		Bianco di Zinco, Giallo di Cadmio			
Ritratto Bratti Ricciotti (1930 ca.) Olio su cartone		Bianco San Giovanni, Bianco di Zinco, Ocra gialla, Blu Oltremare naturale, Verde di Cromo Opaco?, Verde di Cromo trasparente?		*	
Paesaggio con contadina 1909-1940 Olio su tavola	BIANCHI	Biacca, Bianco di Zinco, Bianco di Titanio	*	-	-
	INCARNATI	Bianco di Zinco, Bianco di Titanio, Vermiglione	*	-	-
	ROSSI	Biacca, Bianco di Zinco, Vermiglione, Ematite, Rosso di Cadmio	*	-	-
	VERDI	Biacca, Verde di Cromo Opaco, Verde di Cromo trasparente, Verde di Lamoniere, Bianco di Zinco, Giallo di Cadmio	*	*	-
	BLU	Biacca, Bianco di Zinco, Blu di Cobalto	*	-	-
	VIOLETTO	Biacca, Barite, Bianco di Zinco, Violetto di Cobalto	*	-	-

Legenda: *= Rilevato, - = Assente **NR**= Non registrati (rumorosità dello spettro, sensibilità dello strumento)

-
- [1] www.maimeri.it
- [2] Federica Pinton, *Studio del comportamento di film pittorici dell'arte moderna e contemporanea in ambiente indoor*, tesi di laurea, Università Ca' Foscari di Venezia, Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro, aa 2011/2012, rel. Francesca Caterina Izzo
- [3] C. Seccaroni, P. Moioli, *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XFR portatile applicata a superfici policrome*, Nardini Editore, Firenze, 2004
- [4] www.irug.org
- [5] www.ehu.es/udps/database/database.html
- [6] L. Burgio, Robin J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
- [7] J. G. Bearn, *The Chemistry of Panints, Pigments & varnishes*, London, 1923
- [8] Bianco di titanio
- [9] S. Saverwyns, *Russian avant- garde...or not? Amicro-Raman spectroscopy study of six paintings attributed to Liubov Popova*, Journal of Raman spectroscopy, 04/2010
- [10] E. René de la Rie, "Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III), 1982, 102-108. "Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part II), 1982, 65-69, "Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I), Stud. Conserv, 1982, 27, 102-108
- [11] Mathieu Thoury, Jean-Philippe Echard, Matthieu Réfrégiers, Barbara Berrie, Austin Nevin, Frédéric Jamme, Loïc Bertrand, *Synchrotron UV-Visible Multispectral Luminescence Microimaging of Historical Samples*, Anal. Chem., 2011, 83 (5), pp 1737–1745
- [12] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders*, J. Appl. Phys. 79, 7983 (1996)
- [13] Lima, S. A. M.; Sigoli, F. A., Jafellicci, M. Jr; Davolos, M.R. *Int. J. Inorg. Mater.* 2001, 749-754
- [14] Mathieu Thoury, Jean-Philippe Echard, Matthieu Réfrégiers, Barbara Berrie, Austin Nevin, Frédéric Jamme, Loïc Bertrand, *Synchrotron UV-Visible Multispectral Luminescence Microimaging of Historical Samples*, Anal. Chem., 2011, 83 (5), pp 1737–1745
- [15] Aldo Romani, Catia Clementi, Costanza Miliani, Gianna Favaro, *Fluorescence Spectroscopy: A Powerful Technique for the Noninvasive Characterization of Artwork*, Acc. Chem. Res., 2010, 43 (6), pp 837–846
- [16] A. Cesaratto, C. D'Andrea, A. Nevin, G. Valentini, F. Tassone, R. Alberti, T. Frizzi, D. Comelli, *Analysis of cadmium-based pigments with time-resolved photoluminescence*, Analytical Methods 6, 130 [2014]
- [17] Joseph R. Lakowicz et al., *Luminescence Spectral Properties of CdS Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7613-7620
- [18] Aldo Romani, Catia Clementi, Costanza Miliani, Gianna Favaro, *Fluorescence Spectroscopy: A Powerful Technique for the Noninvasive Characterization of Artwork*, Acc. Chem. Res., 2010, 43 (6), pp 837–846
- [19] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Atti del convegno, edifir, 2008, p.88
- [20] *Alessandro Milesi pittore*, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)
- [21] A. Aldrovandi, M. Picollo, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, il prato, 2007
- [22] Philip Ball, *COLORE, una biografia. Tra arte storia e chimica, la bellezza e i misteri del mondo del colore*, BUR 2007
- [23] Luigi Campanella, Luca Nodari, et al., *Chimica per l'arte*, Zanichelli, 2007, pag 85
- [24] Luigi Campanella, Luca Nodari, et al., *Chimica per l'arte*, Zanichelli, 2007, pag 85
- [25] Church, A. H., *The Chemistry of Paints and Painting*, Seeley and Co. Ltd, London, (1890) p. 46
- [26] A. Sawicka, F.C. Izzo, et al., *Metal Soap Efflorescence in Contemporary Oil Paintings*, Issues in Contemporary Oil Paint, Chapter: 21, Publisher: Springer International Publishing, Editors: K.J. van den Berg, A. Burnstock, M. de Keijzer, J. Krueger, T. Learner, G. Heydenreich, A. de Tagle, pp.311-332
- [27] J. D. Jan Van den Berg, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*, prof.dr.J.J.Boon, *Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica*, 2002
- [28] R. Arbizzani, U. Casellato, E. Fiorin, L. Nodari, U. Russo, P.A. Vigato, *Decay markers for the preventative conservation and maintenance of paintings*, Journal of Cultural Heritage, Volume 5, Issue 2, April–June 2004, Pages 167–182
- [29] R. Arbizzani, U. Casellato, E. Fiorin, L. Nodari, U. Russo, P.A. Vigato, *Decay markers for the preventative conservation and maintenance of paintings*, Journal of Cultural Heritage, Volume 5, Issue 2, April–June 2004, Pages 167–182

- [30] C. Miliani, et al., *Reflection infrared spectroscopy for non-invasive in situ study of artists' pigments*, Applied Physics A, February 2012, Volume 106, pp 295-307
- [31] L. Burgio, Robin J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
- [32] C. Miliani, et al., *Reflection infrared spectroscopy for non-invasive in situ study of artists' pigments*, Applied Physics A, February 2012, Volume 106, pp 295-307
- [33] N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Androver Gracia, *I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, il prato, 2010, pag. 39
- [34] L. Marcucci, *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti, gli smalti e le vernici, colle note del sig. Palmaroli*, Roma, nella stamperia di Lino Contedini, 1813
- [35] L. Burgio, Robin J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
- [36] N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Androver Gracia, *I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, il prato, 2010
- [37] L. Burgio, Robin J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
- [38] N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Androver Gracia, *I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, il prato, 2010
- [39] Leclaire & Barruel, Making white zinc, U.S. Pat. 0007351
- [40] L. Marcucci, *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti, gli smalti e le vernici, colle note del sig. Palmaroli*, Roma, nella stamperia di Lino Contedini, 1813
- [41] U.S. Patent 0013806 (1855)- U.S. Patent 0012418 (1855)
- [42] Amir Moezzi, Andrew M. McDonald, M.B. Cortie, *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and application*, Sydney, 2007
- [43] C. Miliani, et al., *Reflection infrared spectroscopy for non-invasive in situ study of artists' pigments*, Applied Physics A, February 2012, Volume 106, pp 295-307
- [44] D. Comelli, A. Nevin et al., *On the discovery of an unusual luminescent pigment in Van Gogh's painting "Les bretonnes et le pardon de pont Aven"*, Applied Physics A, January 2012, Volume 106, Issue 1, pp 25-34
- [45] L. A.O. O'Neill, R.A. Brett, *Chemical reactions in paint films*, 1969, pp. 1054-1074
- [46] G.P. A Turner, *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*, London, 1988, p. 252
- [47] Mecklenburg, M.F. 2007. *Meccanismi di cedimento nei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento=Failure Mechanisms in Canvas Supported Paintings: Approaches for Developing Consolidation Protocol*. Padova: il prato. 144 pages
- [48] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento, Atti del convegno*, edifir, 2008, p. 56
- [49] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento, Atti del convegno*, edifir, 2008, p. 66
- [50] AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento, Atti del convegno*, edifir, 2008, p. 57
- [51] N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Androver Gracia, *I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, il prato, 2010
- [52] D. Comelli, A. Nevin et al., *On the discovery of an unusual luminescent pigment in Van Gogh's painting "Les bretonnes et le pardon de pont Aven"*, Applied Physics A, January 2012, Volume 106, Issue 1, pp 25-34
- [53] F. Rosi et al., *An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques*, Applied Physics A, 04/2010; 100(3):613-624
- [54] J. D. Jan Van den Berg, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints, prof.dr.J.J.Boon, Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica*, 2002

- [55] V.c. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals* (Mineralogical Society, London, 1974)
- [56] C. Miliani, et al., *Reflection infrared spectroscopy for non-invasive in situ study of artists' pigments*, Applied Physics A, February 2012, Volume 106, pp 295-307
- [57] F. J. M. Wijnekus, E. F. P. H. Wijnekus, Elsevier's Dictionary of the Printing and Allied Industries: In English With Definitions, French, German, Dutch Spanish and Italian, Elsevier Science Ltd; 2 Cdr edizione, 1997
- [58] Elliot, S.B., *The Alkaline Earth and Heavy Metal Soaps*, New York: Reinhold. 1946
- [59] Gillian Osmond, *Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implication for stability in oil-based-paintings*, AICCM Bulletin VOLUME 33,2012
- [60] *Alessandro Milesi pittore*, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)
- [61] D. Varagnolo, A. M. pittore veneziano, Venezia 1942
- [62] *Alessandro Milesi pittore*, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)
- [63] N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Androver Gracia, *I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, il prato,2010
- [64] *Alessandro Milesi pittore*, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)
- [65] Philip Ball, *COLORE, una biografia. Tra arte storia e chimica, la bellezza e i misteri del mondo del colore*, BUR 2007, pag 358
- [66] Philip Ball, *COLORE, una biografia. Tra arte storia e chimica, la bellezza e i misteri del mondo del colore*, BUR 2007, pag 195
- [67] R. Arbizzani, U. Casellato, E. Fiorin, L. Nodari, U. Russo, P.A. Vigato, *Decay markers for the preventative conservation and maintenance of paintings*, Journal of Cultural Heritage, Volume 5, Issue 2, April–June 2004, Pages 167–182
- [68] C. Miliani, et al., *Reflection infrared spectroscopy for non-invasive in situ study of artists' pigments*, Applied Physics A, February 2012, Volume 106, pp 295-307
- [69] F. J. M. Wijnekus, E. F. P. H. Wijnekus, Elsevier's Dictionary of the Printing and Allied Industries: In English With Definitions, French, German, Dutch Spanish and Italian, Elsevier Science Ltd; 2 Cdr edizione, 1997
- [70] Marilyn Laver, *Artistis' Pigments- A handbook of their History and Characterization*, volume 3- 1.1 Pigment Definition
- [71] L. Burgio, Robin J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001, Pages 1491–1521
- [72] A. Cesaratto, C. D'Andrea, A. Nevin, G. Valentini, F. Tassone, R. Alberti, T. Frizzi, D. Comelli, *Analysis of cadmium-based pigments with time-resolved photoluminescence*, Analytical Methods 6, 130 [2014]

CONCLUSIONI

Grazie a questo lavoro di tesi, per la prima volta sono stati analizzati i materiali la tecnica pittorica del pittore veneziano Alessandro Milesi (1856-1945), grazie allo studio di dieci opere conservate presso la Galleria Internazionale di Arte Moderna Ca' Pesaro di Venezia.

Alessandro Milesi è uno dei maggiori rappresentanti della pittura veneta di fine Ottocento. Le sue opere sono caratterizzate da rapidi e materici tocchi di colori che danno voce alle calli veneziane e ai personaggi che le popolano (gondolieri, artisti, pescatori ecc.). Di grande importanza è anche l'attività da ritrattista che lo accompagna lungo la sua carriera. Ciononostante, finora nessuno studio analitico ha approfondito l'attività artistica di questo singolare pittore.

I dipinti selezionati, datati tra il 1880 e il 1940, sono stati studiati con approccio multianalitico non invasivo mediante l'uso di tecniche di Imaging e analisi elementari e spettroscopiche *in situ*.

Le tecniche di Imaging basate sulla fluorescenza UV, la Riflettografia IR, le immagini in falso colore e Fluorescence Lifetime Imaging (FLIM) hanno permesso di osservare la presenza di disegni preparatori e di pentimenti, permettendo così di acquisire informazioni sullo stile e sulla tecnica pittorica, di identificare la presenza di alcuni pigmenti e di mapparne la loro distribuzione. Tramite le analisi di spettroscopia Raman, Fluorescenza raggi X (XRF), Spettroscopia ER-FTIR (External Reflection Fourier Transform Infrared), Laser-induced fluorescence (LIF) è stato possibile caratterizzare la tavolozza di Milesi, sia dal punto di vista organico (leganti) che inorganico (pigmenti, riempitivi, estensori di carica e/o adulteranti).

I risultati ottenuti da tale studio hanno inoltre permesso di conoscere l'evoluzione nella scelta dei materiali utilizzati: questi cambiamenti, strettamente legati agli sviluppi tecnologici della produzione delle pitture artistiche tra la fine dell'Ottocento e gli inizi del Novecento, collocano Milesi fra gli artisti all'avanguardia che si avvicinano all'utilizzo di materiali commerciali, più fruibili e in continua evoluzione.

Infatti, nella tavolozza del Milesi si ritrovano sia pigmenti tradizionalmente utilizzati nel corso dei secoli (biacca, gesso e carbonato di calcio) che pigmenti moderni sintetizzati a partire dal 1800 (Bianco di Zinco, Bianco di Titanio, Rosso di Cadmio, Viola di Cobalto). È interessante notare come nei primi anni della sua attività artistica (1880-1910) Milesi sia più legato a pigmenti come il Bianco di piombo, poi Bianco di Zinco, mentre alla fine della sua carriera dipinge con miscele contenenti Bianco di Zinco e Titanio, quest'ultimo introdotto nei primi decenni del Novecento.

L'analisi spettroscopica ER-FTIR ha permesso l'identificazione di oli siccativi utilizzati come *medium*, e l'identificazione di carbossilati metallici, ascrivibili a processi di degrado del legante stesso.

Trattandosi di pitture moderne di tipo industriale è però difficile riuscire a determinare se gli carbossilati rilevati sono attribuibili a processi di invecchiamento del film pittorico in presenza di Pb e Zn o aggiunti in pasta, durante il processo industriale, sotto forma di stabilizzanti.

Al di là delle conoscenze acquisite sulla tecnica e i materiali di Milesi, questo lavoro di tesi ha permesso di evidenziare i vantaggi e i limiti di un approccio multianalitico di tipo non invasivo su opere pittoriche.

Se da un lato, infatti, le metodologie non invasive permettono di effettuare analisi senza mettere in pericolo l'opera, dall'altro la strumentazione portatile presenta molti limiti. Le differenti radiazioni sfruttate dalle tecniche utilizzate, infatti, hanno diversi gradi di penetrazione; ciò non ha reso semplice l'interpretazione e il confronto dei risultati. Inoltre, la pittura del Milesi non presenta mai grandi campiture monocromatiche ma è bensì multimaterica, multicolore rendendo ancora più complicata l'elaborazione dei dati.

Nonostante le problematiche riscontrate, questo lavoro ha dimostrato come un approccio multianalitico e l'uso di metodologie complementari siano di fondamentale importanza per lo studio dei materiali e della tecnica pittorica di un artista, in questo caso ancora non ben conosciuto.

Inoltre ha contribuito alla sperimentazione della Fluorescence Lifetime IMaging, già conosciuta e utilizzata in campo bio-medico, attualmente oggetto di sperimentazione nel campo dei Beni culturali dal Politecnico di Milano-CNR Dipartimento di Fotonica e nanotecnologie.

Per la Collaborazione al progetto si ringraziano:

- il gruppo di "Chimica del Restauro" dell'Università Ca' Foscari di Venezia in particolare la Prof.ssa Zendri e la Dott.ssa Francesca Caterina Izzo;
- la Galleria Internazionale Ca' Pesaro di Venezia in particolare il Dott. Matteo Piccolo;
- il Politecnico di Milano-CNR Dipartimento di Fotonica e nanotecnologie in particolare il Dott. Austin Nevin, la Dott.ssa Daniela Comelli e la Dott.ssa Sara Mosca;
- il CNR-IENI di Padova in particolare il Dott. Luca Nodari;
- XGLab in particolare Dott. Michele Gironda e il Dott. Roberto Alberti.

BIBLIOGRAFIA

A. Aldrovandi, M. Picollo, *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, il prato, 2007

A. Cesaratto, C. D'Andrea, A. Nevin, G. Valentini, F. Tassone, R. Alberti, T. Frizzi, D. Comelli, *Analysis of cadmium-based pigments with time-resolved photoluminescence*, *Analytical Methods* 6, 130 [2014]

A. Nevin, D. Anglos, S. Cather, A. Burnstock, *The influence of visible light and inorganic pigments on fluorescence excitation emission spectra of edd-, casein-, and collagen-based painting media*, *Appl. Phys. A* 92, 69-76 (2008)

A. Nevin, D. Comelli, G. Valentini, R. Cobeddu, *Total synchronous Fluorescence Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis: Method for the Classification of Selected Resins, Oils, and Protein-Based Media Used in painting*, *Anal. Chem.* Vol. 81, no 5, 2009, 1784-1791

A. Nevin, et al., *Analysis of protein-based binding media found in paintings using laser induced fluorescence spectroscopy*, *Analytica Chimica Acta*, Volumes 573–574, 28 July 2006, Pages 341–346

A. Nevin, et al., *Time-resolved fluorescence spectroscopy and imaging of proteinaceous binders used in paintings*, *Anal Bional Chem* (2007) 388:1897-1905

A. Nevin, et al., *Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy and Imaging: New Approaches to the Analysis of Cultural Heritage and Its Degradation*, *Sensors* 2014, 14(4), 6338-6355

A. Romani et al., *Fluorescence Spectroscopy: A Powerfull technique for the Noninvasive Characterization of Artwork*, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43 (6), pp 837–846

A. Sawicka, F.C. Izzo, et all., *Metal Soap Efflorescence in Contemporary Oil Paintings*, *Issues in Contemporary Oil Paint*, Chapter: 21, Publisher: Springer International Publishing, Editors: K.J. van den Berg, A. Burnstock, M. de Keijzer, J. Krueger, T. Learner, G. Heydenreich, A. de Tagle, pp.311-332

Alessandro Milesi pittore, a cura di C.B. Tiozzo, Venezia 1989 (in particolare i saggi di A. Niero ed E. Bassi)

Amir Moezzi, Andrew M. McDonald, M.B. Cortie, *Zinc oxide particles: Synthesis, proprieties and application*, Sydney, 2007

Bonajuto Del Vecchio, *Sul modo di dipingere, di dorare, di verniciare, di stuccare, di tingere*, Venezia, tip. E lib. Andrea Santini, 1842

C. Bertelli, P. L. De Vecchi, A. Gallon, M. Milazzo, *Lo sposalizio della vergine di Raffaello*, Treviglio 1983

C. Mazzei, *Indagini non invasive per la caratterizzazione di pigmenti in pitture moderne. Studio di sei pitture ad olio conservate presso la Galleria Internazionale di Arte Moderna Ca' Pesaro di Venezia*, tesi di laurea, Università degli studi di Venezia - Ca' Foscari, Facoltà di Scienze Chimiche per la conservazione e il restauro,aa.2012/2013,rel. F.C. Izzo

C. Miliani, et al., *In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach*, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43 (6)

Studio dei materiali e della tecnica pittorica di Alessandro Milesi (1856-1945) tramite metodologie di indagini non invasive *in situ*

C. Miliani, et al., *Reflection infrared spectroscopy for non-invasive in situ study of artists' pigments*, Applied Physics A, February 2012, Volume 106, pp 295-307

C. Ricci, et al., *Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy*, Talanta, Volume 69, Issue 5, 15 July 2006, Pages 1221–1226

C. Volgel, *A Vermeer, once suspect, will be offered at Sotheby's*, "The New York Times", 31 Marzo 2014

D. Buti, et al., *In situ identification of copper-based green pigments on painting and manuscript by reflection FTIR*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, March 2013, Volume 405, Issue 8, pp 2699-2711

D. Comelli, A. Nevin et al., *On the discovery of an unusual luminescent pigment in Van Gogh's painting "Les bretonnes et le pardon de pont Aven"*, Applied Physics A, January 2012, Volume 106, Issue 1, pp 25-34

D. Comelli, et al., *Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as tools for nondestructive analysis of works of art*, APPLIED OPTICS, vol. 43 no.10

D. Varagnolo, A. M. pittore veneziano, Venezia 1942

E. René de la Rie, "Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III),1982, 102-108. "Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part II),1982, 65-69, "Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I), Stud. Conserv, 1982, 27,102-108Edizioni della Normale,Pisa,2006

Elliot, S.B., *The Alkaline Earth and Heavy Metal Soaps*, New York: Reinhold. 1946

Ezio Puppini e Olga Piccolo, *Tecniche diagnostiche per i Beni Culturali*, Maggioli Editore 2008

F. C. Izzo, 20th century artists' oil paints : a chemical-physical survey, corso di dottorato in Scienze Chimiche, sede amministrativa Università Ca' Foscari di Venezia, XXIII ciclo, discussa nell'a.a. 2009/2010, rel. Prof. Guido Biscontin

F. J. M. Wijnekus, E. F. P. H. Wijnekus, *Elsevier's Dictionary of the Printing and Allied Industries: In English With Definitions, French, German, Dutch Spanish and Italian*, Elsevier Science Ltd; 2 Cdr edizione, 1997

F. Milozzi, *L'ultima attività di Milesi*, Venezia 200AA., *Effetto luce. Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Atti del convegno, edifir, 2008

F. Rosi et al., *An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques*, Applied Physics A ,04/2010; 100(3):613-624

F. Rosi et al., *An integrated spectroscopic approach for the non-invasive study of modern art materials and techniques*, Applied Physics A ,04/2010; 100(3):613-624.

F.C. Izzo et al, *Multi-analytical non-invasive study of modern yellow paints from postwar Italian paintings from the International Gallery of Modern Art Cà Pesaro, Venice*, March 2015 ,(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/xrs.2623,

Studio dei materiali e della tecnica pittorica di Alessandro Milesi (1856-1945) tramite metodologie di indagini non invasive *in situ*

Federica Pinton, *Studio del comportamento di film pittorici dell'arte moderna e contemporanea in ambiente indoor*, tesi di laurea, Università Ca' Foscari di Venezia, Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro, aa 2011/2012, rel. Francesca Caterina IzzoC.

G. Perocco, *Pittori veneti dell'Ottocento*. A. M., Padova 1961

G. Verri, D. Saunders, *Xenon flash for reflectance and luminescence (multispectral) imaging in cultural heritage applications*, THE British Museum, Technical Research Bulletin, Volume 8, 2014

G.P. A Turner, *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*, London, 1988, p.252

Gillian Osmond, *Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings*, AICCM Bulletin, Volume 33, Issue 1 (December 2012), pp. 20-29

Id., *La pittura veneta dell'Ottocento*, Milano 1967

J. D. Jan Van den Berg, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*, prof.dr.J.J.Boon, Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica, 2002

J. D. Jan Van den Berg, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*, prof.dr.J.J.Boon, Faculteit der Natuurwetenschappen, Wiskunde en Informatica, 2002

J. G. Bearn, *The Chemistry of Paints, Pigments & Varnishes*, London, 1923

J. Dyer, G. Verri, J. Cupitt, *Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-Induced Luminescence modes: A user Manual*, The British Museum, Version 1.0, October 2013

Joseph R. Lakowicz et al., *Luminescence Spectral Properties of CdS Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 1999, 103,

Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 3rd edition, 2006

K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders*, J. Appl. Phys. 79, 7983 (1996)

L. A.O. O'Neill, R.A. Brett, *Chemical reactions in paint films*, 1969

L. Burgio, Robin J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 57, Issue 7, June 2001

L. Marcucci, *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti, gli smalti e le vernici, colle note del sig. Palmaroli*, Roma, nella stamperia di Lino Contedini, 1813

Leclair & Barruel, Making white zinc, U.S. Pat. 0007351

Lima, S. A. M.; Sigoli, F. A., Jafelicci, M. Jr; Davolos, M.R. *Int. J. Inorg. Mater.* 2001

Studio dei materiali e della tecnica pittorica di Alessandro Milesi (1856-1945) tramite metodologie di indagini non invasive *in situ*

Luigi Campanella, Luca Nodari, et al., *Chimica per l'arte*, Zanichelli, 2007

M. Cescon, L. Giorgi, A. Girelli, *Relazione Laboratorio di restauro III: Alessandro Milesi*. AA2013/2014

M. Piccolo, in *Ottocento veneto. Il trionfo del colore* (catal.), a cura di G. Pavanello - N. Stringa, Treviso 2004

Markus Sauer, Markus Sauer, Jörg Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles*, Copyright © 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Print ISBN: 9783527316694

Marylin Laver, *Artist's Pigments- A handbook of their History and Characterization*, volume 3- 1.1 Pigment Definition

Mathieu Thoury, Jean-Philippe Echard, Matthieu Réfrégiers, Barbara Berrie, Austin Nevin, Frédéric Jamme, Loïc Bertrand, *Synchrotron UV-Visible Multispectral Luminescence Microimaging of Historical Samples*, *Anal. Chem.*, 2011, 83 (5)

Mecklenburg, M.F. 2007. *Meccanismi di cedimento nei dipinti su tela: approcci per lo sviluppo di protocolli di consolidamento=Failure Mechanisms in Canvas Supported Paintings: Approaches for Developing Consolidation Protocol*. Padova: il prato. 144 pages.

Metodologie fisiche non distruttive per le indagini sui beni culturali a cura di Giovanni E. Gigante e Maurizio Diana, Università degli studi di Roma La Sapienza, Roma 2005

N. Bevilacqua, L. Borgioli, I. Androver Gracia, *I pigmenti nell'arte, dalla preistoria alla rivoluzione industriale*, il prato, 2010

Philip Ball, *COLORE, una biografia. Tra arte storia e chimica, la bellezza e i misteri del mondo del colore*, BUR 2007

Poldi, et al, *Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti*, Edizioni della Normale, Pisa, 2006

R. Arbizzani, U. Casellato, E. Fiorin, L. Nodari, U. Russo, P.A. Vigato, *Decay markers for the preventative conservation and maintenance of paintings*, *Journal of Cultural Heritage*, Volume 5, Issue 2, April-June 2004, Pages 167-182

S. Mosca, *Sviluppo e applicazione di un sistema Raman mapping per l'analisi in situ di beni culturali*, tesi di laurea, Politecnico di Milano, Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, aa 2013/2014, rel. D. Comelli

S. Saverwyns, *Russian avant-garde...or not? Amicro-Raman spectroscopy study of six paintings attributed to Liubov Popova*, *Journal of Raman spectroscopy*, 04/2010

Seccaroni, P. Moioli, *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XFR portatile applicata a superfici policrome*, Nardini Editore, Firenze, 2004

U.S. Patent 0013806 (1855)- U.S. Patent 0012418 (1855)

Studio dei materiali e della tecnica pittorica di Alessandro Milesi (1856-1945) tramite metodologie di indagini non invasive *in situ*

V. Rho, *Analisi di Vernici Utilizzate in Pittura Mediante Spettroscopia di Fluorescenza*, tesi di Laurea, Politecnico degli studi di Milano, Facoltà di Ingegneria Fisica, a.a. 2007/2008, rel. Daniela Comelli

William Brown, Thomas Poon, *Introduzione alla chimica organica*, terza edizione, 2009, EdiSES, Napoli

www.bruker.com

www.ehu.es/udps/database/database.html

www.irug.org

www.maimeri.it

www.Xglab.it/compact-portable-xrf-spectrometer-elio.shtm

capesaro.visitmuve.it/catalogo-opere/