

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

Tesi di Laurea

Confronto di tecniche analitiche invasive e
non invasive per lo studio dei dipinti di
Ippolito Caffi (1809-1866)

Relatore

Dott.ssa Francesca Caterina Izzo

Correlatori

Prof.ssa Teresa Perusini

Dott.ssa Monica Favaro

Laureanda

Marzia Andretta

Matricola 812727

Anno Accademico

2013 / 2014

SCOPO DELLA TESI

1 INTRODUZIONE

1.1 STUDIO DEI DIPINTI DELLA PRIMA METÀ DELL'OTTOCENTO CON TECNICHE INVASIVE E NON INVASIVE: STATO DELL'ARTE

1.1.1 CASI DI STUDIO DALLA LETTERATURA SCIENTIFICA

- I. PIETRO BENVENUTI (1769-1844)
- II. GIUSEPPE BOSSI (1777-1815)
- III. ODORICO POLITI (1785-1846)
- IV. FRANCESCO HAYEZ (1791-1882)
- V. GIUSEPPE TOMINZ (1791-1882)
- VI. CORSO DUSI (1808-1859)
- VII. GIOVANNI PAGLIARINI (1809-1878)
- VIII. ANTONIO FONTANESI (1818-1882)
- IX. CESARE DELL'ACQUA (1821-1905)
- X. WILHELM RICHTER (1824-1892)
- XI. GIOVANNI FATTORI (1825-1908)
- XII. DOMENICO MORELLI (1826-1901)
- XIII. NINO COSTA (1826-1903)
- XIV. ANTONIO ROTTA (1828-1903)
- XV. FEDERICO ZANDOMENEGHI (1841-1917)

1.1.1.1 RIASSUNTO DEI RISULTATI RIPORTATI

1.1.2 ANALISI CONDOTTE SULLE OPERE DI IPPOLITO CAFFI

1.1.3 FONTI PER RICERCA

1.2 I DIPINTI DI IPPOLITO CAFFI AL MUSEO DI ARTE MODERNA CA' PESARO

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 PUNTI DI PRELIEVO ED ANALISI EFFETTUATE

2.1.1 *Scena di carnevale a Roma (1837)*

2.1.1.1 PUNTI DI PRELIEVO

2.1.1.2 AREE DI ANALISI CON r-FTIR PORTATILE

2.1.2 *Caffè al Cairo (1844)*

2.1.2.1 PUNTI DI PRELIEVO

2.1.2.2 AREE DI ANALISI CON r-FTIR PORTATILE

2.1.3 *Veduta di Parigi presa da Palazzo del Louvre (1855)*

2.1.3.1 PUNTI DI PRELIEVO

2.1.3.2 AREE DI ANALISI CON r-FTIR PORTATILE

2.2 ANALISI NON INVASIVE IN SITU DEI DIPINTI

2.2.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

2.2.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

2.3 ANALISI INVASIVE REALIZZATE SUI DIPINTI

2.3.1 CAMPIONAMENTO

2.3.2 REALIZZAZIONE DELLE SEZIONI LUCIDE

2.3.3 MICROSCOPIA OTTICA AD ELETTRONICA

2.2.3 SPETTROMETRIA INFRAROSSA μ -FTIR

2.3.4 PIROLISI GASCROMATOLOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

2.3.4.1 ANALISI Py-GS-MS DEI LEGANTI LIPIDICI: RAPPORTI MOLARI TRA ACIDI GRASSI

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre (1855)*

3.1.1 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI NON INVASIVE

3.1.1.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

3.1.1.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

3.1.2 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI INVASIVE

3.1.2.1 SEZIONI LUCIDE, μ -FTIR, SEM-EDS

- I. CAMPIONE F1
- II. CAMPIONE F2
- III. CAMPIONE F3
- IV. CAMPIONE F4

3.1.2.2 PIROLISI GASCROMATOLOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

3.2 *Scena do carnevale a Roma (1837)*

3.2.1 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI NON INVASIVE

3.2.1.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

3.2.1.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

3.2.2 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI INVASIVE

3.2.2.1 SEZIONI LUCIDE, μ -FTIR, SEM-EDS

- I. CAMPIONE A1
- II. CAMPIONE A2
- III. CAMPIONE A3
- IV. CAMPIONE A4

3.2.2.2 PIROLISI GASCROMATOLOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

3.3 *Caffè al Cairo (1844)*

3.3.1 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI NON INVASIVE

3.3.1.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

3.3.1.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

3.3.2 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI INVASIVE

3.3.2.1 SEZIONI LUCIDE, μ -FTIR, SEM-EDS

- I. CAMPIONE D1
- II. CAMPIONE D2
- III. CAMPIONE D3
- IV. CAMPIONE D4

3.3.2.2 PIROLISI GASCROMATOLOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

3.4 CONFRONTO FRA LE ACQUISIZIONI CON μ -FTIR e r-FTIR

3.5 CONCLUSIONI STORICO-ARTISTICHE

4 CONCLUSIONI

APPENDICE: BIOGRAFIA IPPOLITO CAFFI

BIBLIOGRAFIA

RINGRAZIAMENTI

SCOPO DELLA TESI

Nel presente studio viene proposto il confronto fra tecniche invasive e non invasive applicato allo studio di tre dipinti realizzati tra il 1837 e il 1855 dal pittore Ippolito Caffi (Belluno, 1809-Lissa, 1866) ed ora conservate nel deposito della Galleria Internazionale di Arte Moderna Ca'Pesaro di Venezia. Sono stati scelti questi tre soggetti collocabili nella prima metà dell'ottocento in quanto l'analisi storico-tecnica della pittura veneziana dell'800 risulta incompleta. Inoltre la prima metà del XIX secolo è un periodo di transizione e innovazione tra prodotti artigianali ed industriali. Si possono ottenere quindi risultati utili per capire l'evoluzione delle tecniche pittoriche in Italia.

L'utilizzo di strumentazioni non invasive non solo permette di ottenere informazioni preliminari dell'opera indagando in più punti della stessa, ma dà la possibilità di ripetere le analisi senza comprometterne l'integrità. Tuttavia un'analisi più accurata e puntuale si può ottenere solamente effettuando dei microprelievi.

Viene posta maggiore attenzione sulla comparazione fra tecniche che sfruttano la radiazione infrarossa. Vengono quindi confrontati i risultati acquisiti in situ con uno spettrofotometro infrarosso in trasformata di Fourier portatile (r-FTIR) con quelli ottenuti attraverso un microspettrofotometro infrarosso in trasformata di Fourier da banco (μ FT-IR).

Oltre a queste due tecniche citate sono state impiegate anche altre strumentazioni per ottenere informazioni più dettagliate e complete sulla realizzazione e composizione dei dipinti in esame. Le tecniche impiegate in questo caso sono state la riflettografia infrarossa per comprendere il percorso esecutivo dell'opera, la microscopia ottica (MO) ed elettronica (FEG-ESEM), la microanalisi EDS per la determinazione della componente inorganica (pigmenti ed additivi), e la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (py-GC-MS) per l'identificazione delle componenti organiche (leganti pittorici).

Lo studio vuole dimostrare come ogni tecnica possa fornire informazioni utili ma allo stesso tempo non sempre complete per alcuni limiti strumentali, per esempio l'intervallo di lunghezza d'onda per l'acquisizione di segnali all'infrarosso o l'impossibilità di ottenere, mediante la stessa tecnica, informazioni riguardanti sostanze organiche e inorganiche (SEM-EDS, GC-MS). Se si considera poi l'indagine in situ eseguita con lo strumento portatile è possibile una prima identificazione dei materiali sulla superficie dei dipinti e l'individuazione di analogie compositive tra aree diverse. Tale identificazione però viene poi confermata ed approfondita con il μ FT-IR da banco su microframmenti campionati, tenendo conto allo stesso tempo delle informazioni ottenute

mediante le indagini non invasive. Attraverso quindi la complementarità di tali strumentazioni si può ottenere una visione completa dell' opera esaminata. Bisogna considerare però che non sempre è possibile realizzare uno studio completo se si considerano il costo che implica una campagna analitica (molto spesso in concomitanza ad interventi di restauro), la disponibilità delle strumentazioni analitiche, l'impossibilità di eseguire micro-campionamenti o le caratteristiche dell'opera, la locazione della stessa, la forma o le sue dimensioni.

1 INTRODUZIONE

Negli ultimi cinquant'anni sono state perfezionate tecniche di indagine che possono essere applicate nel settore dei Beni Culturali e in particolare nel caso di opere policrome mobili (dipinti su tela e tavola, sculture lignee, etc.), per conoscere i materiali costituenti l'opera, per ottenere informazioni sulle tecniche artistiche, sullo stile dell'artista stesso, sulla storia dell'opera (rifacimenti, interventi di restauro) e sulle possibili forme di degrado in atto sul manufatto [92]. L'utilizzo di fonti artistiche, storiche, bibliografiche e tecniche a volte può non bastare o il lessico di queste, può non essere di facile interpretazione. Allo stesso modo il solo studio di bozzetti realizzati da un artista non dà indicazioni sul suo modo di dipingere, ovvero se predilige o meno effettuare il disegno preparatorio prima di effettuare la stesura pittorica. Di conseguenza tecniche di analisi invasive e non invasive si rendono indispensabili per lo studio di opere d'arte.

1.1 STUDIO DEI DIPINTI DELLA PRIMA METÀ DELL'OTTOCENTO CON TECNICHE INVASIVE E NON INVASIVE: STATO DELL'ARTE

L'utilizzo di strumentazioni non invasive per lo studio di Beni Culturali non solo permette di avere delle informazioni preliminari di un'opera indagando in più punti della stessa, ma dà la possibilità di ripetere le analisi senza comprometterne l'integrità. In questo modo è possibile, ad esempio, monitorare l'opera dopo interventi di restauro o documentarne lo stato di conservazione nella successiva fase di manutenzione. Si possono inoltre ottenere informazioni sulla genesi del dipinto e sull'uso di strumenti per l'arte utilizzati per la realizzazione dello stesso (squadra, compasso, lapis, gessetto nero ecc.), sulla presenza di precedenti interventi di restauro, (quanto detto fino ad ora può essere indagato con: documentazione fotografica in fluorescenza UV, riflettografia IR, infrarosso in falso colore, radiografia, ecc.), sullo stato di conservazione del supporto (radiografia) o avere indicazioni sui materiali costitutivi (strumentazione portatili quali XRF, FORS, Raman, PIXE, PIGE) [9]. Queste analisi non sono solamente un mezzo per conoscere l'opera d'arte, ricavando informazioni che la descrivono dal momento in cui è stata concepita nella fase creativa dell'artista, allo stato in cui si presenta a noi, ma si pongono pure come un aiuto per decidere come e dove intervenire. Come in tutte le circostanze però ai vantaggi si accostano quasi sempre gli svantaggi.

Non sempre le risposte che si ottengono sono di facile interpretazione e le informazioni composizionali che si acquisiscono riguardano la superficie e non la stratigrafia dell'opera. Inoltre la caratterizzazione dei leganti e delle cariche presenti negli strati pittorici risulta assai difficile. Bisogna spesso ricorrere dunque al campionamento di microprelievi, attraverso i quali è possibile indagare la stratigrafia dell'opera ottenendo così risultati più accurati puntuali e specifici riguardanti non solo la natura del supporto, dei leganti, dei pigmenti, delle cariche, ecc. ma pure la prassi esecutiva adottata dall'artista. Sono a disposizione molte tecniche analitiche per lo studio di opere d'arte, le quali si distinguono per essere non distruttive, micro-distruttive o distruttive. Le prime comprendono quei metodi che conservano il campione prelevato dall'opera anche dopo aver effettuato l'analisi (per esempio: microscopia ottica, MO, elettronica a scansione, SEM, o in trasmissione TEM). Le seconde si riferiscono alle analisi che sfruttano solo una parte del campione (micro-spettrofotometria infrarossa, μ -FTIR, plasma ad induzione laser, LIP, ecc.) [9]. Infine, le analisi distruttive non permettono di conservare il campione e quindi sottoporlo ad ulteriori indagini. Il principale svantaggio di queste tecniche è la necessità della fase di campionamento la quale comporta la creazione di una piccola lacuna, ovvero un'alterazione dell'equilibrio che l'opera ha raggiunto negli anni. Anche se delle analisi non risultano invasive (Raman, XRF, FTIR, PIXE, ecc.), lo diventano se applicate allo studio di frammenti dell'opera. Le analisi invasive distruttive possono essere ripetute se non campionando ulteriormente, condizione che si scontra con il principio del minimo intervento oltre a non consentire il continuo monitoraggio dell'opera.

Tabella.1 Tecniche invasive e non invasive: vantaggi e svantaggi

| | VANTAGGI | SVANTAGGI |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TECNICA NON INVASIVA | ➤ L'analisi è condotta direttamente sull'opera senza comprometterne l'integrità; | ➤ Le informazioni composizionali che si possono ottenere riguardano gli strati superficiali; |
| | ➤ Dà informazione sulla composizione degli strati superficiali sia per quanto riguarda il tipo di pigmenti (XRF portatile, r-FTIR, Raman portatile, ecc), sia per quanto riguarda la | ➤ non sempre le risposte che si ottengono sono di facile interpretazione o per la presenza di distorsioni spettrali o per la copresenza di segnali provenienti da più |

| | | |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <p>classe di appartenenza delle sostanze organiche (r-FTIR, ecc.);</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ E' possibile verificare la presenza del disegno preparatorio del dipinto (riflettografia IR); ➤ Si possono avere informazioni sulla genesi del dipinto e su strumenti per l'arte utilizzati per la realizzazione dello stesso (riflettografia IR); ➤ Sono identificabili precedenti restauri (riflettografia IR, Fluorescenza UV, radiografia); ➤ E' possibile effettuare l'analisi in più occasioni permettendo quindi il monitoraggio dell'opera stessa; | <p>strati adiacenti molto sottili ;</p> |
| <p>TECNICA INVASIVA</p> | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Permette di analizzare il dipinto in maniera selettiva e completa, attraverso lo studio dell'intera stratigrafia; ➤ fornisce informazioni specifiche sul tipo di pigmenti, cariche (SEM-EDS, μ-FTIR, ATR, ecc), coloranti, lacche, cariche, leganti utilizzati (μ-FTIR, GS-MS); ➤ Non sempre un'analisi invasiva è distruttiva; l'analisi può essere quindi | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Necessita della fase di campionamento comportando un'alterazione estetica dell'opera; ➤ L'asportazione anche di un piccolo frammento crea un punto di discontinuità che scinde la stabilità che gli strati pittorici hanno raggiunto nel tempo provocando sempre in media una lacuna di 1mm^2 ; ➤ L'analisi a volte è distruttiva |

ripetuta (SEM-EDS);

e quindi non può essere
ripetuta se non
campionando
ulteriormente;

Fino ad ora sono state condotte delle campagne di analisi diagnostica che hanno interessato la tecnica di pittori del 1800 soprattutto della seconda metà del secolo. Per citarne alcuni, in Inghilterra [76] e negli Stati Uniti [105] sono state indagate opere del tardo Ottocento con analisi non distruttive com'è il caso dello studio degli impressionisti condotto intorno al 1990 dalla National Gallery [98], o sulle opere di Seurat nel 2003 e 2004 rispettivamente da parte di National Gallery e Art Institute di Chicago [99] o lo studio dei preraffaelliti alla Tate Britain. Altre analisi sono state condotte su opere impressioniste [103][104] e post impressioniste come i dipinti di van Gogh [100] e Paul Cézanne [102]. In Italia per esempio si trovano studi sui divisionisti [101] come Giovanni Segantini [96] Pellizza da Volpedo (1868-1907) [94], analisi condotte su dipinti di Giovanni Fattori (1825-1908) [17][50][51][58][59][93], opere di Plinio Nomellini [97] e di Telemaco Signorini [26][95].

Con questo primo capitolo si vuole riportare una panoramica delle analisi effettuate fino ad ora in ambito italiano riportando le tecniche analitiche utilizzate e i risultati ottenuti da tali ricerche. Maggiore attenzione è stata posta per quelle opere realizzate nell'arco temporale che interessa la prima metà dell'Ottocento e in particolare nei circa trent'anni (1830-1866) di attività di Ippolito Caffi, protagonista di questo studio.

Dalla letteratura specifica si può notare come le analisi sui dipinti del XIX sec. siano state comunemente condotte con metodologie per immagine, con metodologie puntuali e/o tecniche spettroscopiche (analisi elementari, molecolari):

➤ Analisi non invasive:

- Documentazione fotografica in luce radente;
- Documentazione fotografica in luce UV;
- Esame in trans illuminazione;
- Riflettografia infrarossa;

- Infrarosso falso colore o Analisi ottica in falso colore;
 - Radiografia;
 - Spettrofotometria colorimetrica;
 - Spettrometria in riflettanza UV-Visibile-NIR (FORS);
 - Tecnica ad immagine IS (Imaging Spectroscopy);
 - Misurazioni in fluorescenza X (XRF);
- Analisi invasive e microinvasive
- Osservazione al microscopio ottico MO;
 - Osservazione al microscopio elettronico SEM accoppiato alla microsonda EDS;
 - FEG-ESEM con microsonda EDS
 - Test istochimici
 - Micro-spettrofotometria infrarossa (μ FT-IR);
 - Analisi termo gravimetrica differenziale (DTG);
 - Misure di viscosimetria;
 - Cromatografica accoppiata allo spettrometro di massa;
 - Pirolisi Gas cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa;

1.1.1 CASI DI STUDIO DALLA LETTERATURA SCIENTIFICA

Di seguito vengono riportate le analisi e i risultati, inerenti allo studio delle opere realizzate da 15 pittori attivi nella prima metà del XIX secolo, come riportati nei testi o articoli consultati. Molte volte le indagini scientifiche vengono eseguite in occasione del restauro dell'opera indagata.

I-PIETRO BENVENUTI (1769-1844)

- Nel 2005 viene pubblicato *L'Adorazione dei pastori di Pietro Benvenuti. L'acquisizione e il restauro*. [119] nel quale vengono riportati i risultati dell'analisi microstratigrafiche di un campione prelevato dal dipinto *L'Adorazione dei pastori* (1814) conservato nelle collezioni della Galleria d'Arte moderna di Firenze. Riporto di seguito quanto descritto dal Prof. Paolo Bensi in *La tecnica della pittura italiana della prima metà dell'Ottocento in Effetto luce*.

Materiali tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento [67] dove cita pure l'esecuzione di riflettografia infrarossa sulla medesima opera.

➤ Nel 2009 è stato studiato il dipinto *Morte di Priamo* (1812) conservato a palazzo Corsini grazie alla collaborazione tra Lisa Venerosi Pesciolini e Matteo Rossi Doria, con Debora Minotti, Anna Monti, Giandomenico Pricolo, Lucia Ricciarelli che hanno realizzato il restauro del dipinto e la ditta Art-Test snc. che ha condotto le analisi scientifiche con l'appoggio di Marco Nicola e Stefano Ridolfi [106]. Sono state realizzate le analisi non invasive:

- Riflettografia IR (Art-Test snc)
- XRF con strumentazione portatile su 15 punti del dipinto (Stefano Ridolfi per Art-Test snc)

Sono state eseguite le analisi invasive su due prelievi in corrispondenza del cielo (Marco Nicola per Art-Test snc):

- FTIR
- Pirolisi gas cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa (ha interessato la sola preparazione)
- Sezione stratigrafica
- Osservazione delle stratigrafie con MO in luce visibile e UV
- Analisi SEM-EDS

Dalla riflettografia IR emerge il disegno e a volte l'incisione delle strutture architettoniche e una prima impostazione delle figure con graffite. Quest'ultime eseguite come tracce sommarie vengono elaborate e trasformate utilizzando un pennello con del nero d'ossa ($[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] + \text{CaCO}_3 + \text{C}$) mescolato con biacca ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) fino ad arrivare alla successiva posa del colore. È stato notato inoltre un ripensamento in corrispondenza del piede di uno dei personaggi (Pirro).

La pittura è sicura e costituita da molteplici velature. Dalle indagini FTIR, SEM-EDS e py-GC-MS risulta che la preparazione è a gesso e colla animale sulla quale poi è stesa una mano di olio di semi di lino. Lo strato pittorico è costituito da due stesure, uno bianco con particelle scure (non viene specificata la composizione) e uno a base di blu di Prussia ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) steso con medium oleoso.

Dalle analisi XRF la preparazione (nel testo viene utilizzato questo termine) risulta a base di biacca (strato che maschera possibili strati sottostanti) mentre le stesure pittoriche si compongono di terre ed ocre per le campiture brune. I rossi sono a base di cinabro (HgS), l'arancione è dato dalla

mescolanza di terre rosse (Fe_2O_3) e giallo di Napoli ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Del cobalto è stato rinvenuto in una campitura gialla (non è specificato a che pigmento si riferisce questo elemento) altre zone gialle indagate potrebbero essere costituite da massicot o litargirio. Le campiture verdi sono realizzate dall'unione del blu di Prussia o con giallo di cromo (PbCrO_4) o con giallo di Napoli. La veste azzurra sembra essere stata realizzata con lapislazzuli ($(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$) mentre nei colori scuri è presente del nero d'ossa.

In *L'Adorazione dei pastori* Benvenuti realizza una preparazione a base gesso e colla ed una imprimitura di biacca, lacca rossa e nero (non viene specificato quale). La riflettografia infrarossa denota un accurato disegno preliminare.

II- GIUSEPPE BOSSI (1777-1815)

➤ Nel 2004 vengono pubblicate le indagini effettuate da Fabio Frezzato in occasione del restauro, condotto da Anna Rosa Nicola, del dipinto *Edipo con le figlie* (18). L'opera è stata dapprima studiata mediante analisi fotografiche non invasive [116]:

- In luce radente
- In luce ultravioletta
- Riflettografia IR

Sono stati poi prelevati quattro frammenti pittorici, bianco-azzurro, rosso, giallo, colore bruno, analizzati mediante [115]:

- FTIR

Successivamente sono state realizzate:

- sezioni microstratigrafiche lucide
- sezioni microstratigrafiche sottili

Queste sono state investigate mediante:

- microscopio ottico polarizzatore e stereomicroscopio
- ESEM-EDS (solo le sezioni lucide)

Le indagini non invasive hanno reso visibili le numerose ridipinture eseguite sul dipinto eseguite direttamente sulla cromia originale (fluorescenza UV), mancanze di preparazione, stuccature piastronate, danni al supporto (fori strappi e lacerazioni), sollevamenti della cromia (macrofoto in luce radente) aree di distacco fra tela originale e foderatura. È presente un pentimento non visibile con riflettografia IR perché non interessavano il disegno preparatorio. Dalle analisi della stratigrafia è emersa una preparazione a gesso biidrato e anidro con carbonato di calcio e colla

animale sormontata da una stesura di solo biacca in legante oleoso (arricchita di gesso nel secondo strato costituente il campione rosso). Le stesure pittoriche presentano tutte un legante di tipo oleoso. La colorazione bianco-azzurra è data da tre stesure azzurre costituite da blu di Prussia e biacca. La stesura pittorica rossa del secondo prelievo è data dalla mescolanza di vermiglione, nerofumo, biacca e gesso. L'analisi FTIR ha rilevato saponi metallici formati dalla reazione degli acidi grassi degli oli con il piombo della biacca. La cromia gialla si compone di tre strati, il primo di ocre giallo-arancio e biacca, il secondo ha in aggiunta del giallo di Napoli, il terzo giallo di Napoli e biacca (probabile ridipintura). Il quarto campione, presenta una diversa preparazione con gesso biidrato molto fine, sormontata da uno strato costituito da argilla ferrosa ricca di alluminio (bolo rosso) e foglia d'oro. Quest'ultima è coperta da tre stesure, di cui la prima costituita da ocre gialle, terra di Siena, litargirio e biacca, la seconda da ocre rosse e terra d'ombra, la terza da ocre rosse e oltremare artificiale (attribuita ad una ridipintura per la discrepanza temporale).

III-ODORICO POLITI (1785-1846)

- Nel 2008-2009 Monica Favaro analizza *Autoritratto Incompiuto* (1830 ca.) [60] [52]
Vengono eseguite:
 - osservazione al microscopio ottico
 - analisi della stratigrafia con μ -FTIR
 - sezioni lucide
 - analisi delle sezioni mediante SEM-EDS
- Nel 2009 circa Giuseppina Perusini esegue una riflettografia IR sull' *Autoritratto Incompiuto* (1830 ca.) [52]

L'analisi compositiva condotta nel dipinto *Autoritratto Incompiuto* mostra una preparazione a gesso e colla sulla quale è stata stesa un'imprimatura di biacca con impurezze di barite. La riflettografia infrarossa evidenzia la presenza del disegno preparatorio, uno schizzo poco dettagliato realizzato a pennello con un medium carbonioso. Altri disegni realizzati con gessetto nero e lapis (matita nera) sono visibili nell'intorno della figura centrale. Lo studio della prassi esecutiva è facilitata dalla presenza di schizzi in zone del dipinto non ancora ricoperte dal colore.

IV-FRANCESCO HAYEZ (1791-1882)

- Nel 2006 ca. la restauratrice Barbara Ferriani in collaborazione con il dipartimento di Fisica, Università degli studi di Trento e il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie dell'Università degli studi di Trento, hanno studiato gli strati preparatori di dieci dipinti di Francesco Hayez (1791-1882) datati fra il 1812 e 1879 e conservati all'Accademia di Brera [49]

(*Laoconte*, 1812; *Congiura dei Lampugnani*, 1826-1829; *I consoli milanesi lacerano il decreto di Barbarossa*, 1834; *Sant'Ambrogio ricusa l'entrata nel Tempio a Teodosio*, 1834; *Rebecca al pozzo*, 1848, *Nudo di donna sdraiata*, 1860; *Bianca Cappello abbandona la casa del padre*, 1870; *Giulio Cesare in Senato*, 1870; *Autoritratto*, 1872; *Autoritratto*, 1879).

Analisi effettuate:

- Osservazione al microscopio ottico (MO);
 - Osservazione al microscopio elettronico (SEM) ed analisi con microsonda elettronica (EDS)
 - Spettroscopia Raman (RMS)
- Nel 1990 viene pubblicato un articolo di Elena di Majo e Enzo Pagliani nella rivista *Kermes* che documenta il restauro (1983) dell'opera *I Vespri siciliani* (1846, Galleria Nazionale d'Arte Moderna di Roma) e l'indagine condotta per l'identificazione del legante pittorico utilizzato dall'artista [47].

L'opera è stata indagata mediante:

- Radiografia dal dipartimento VEL dell'ENEA

I campioni prelevati sono stati:

- inglobati in resina per l'osservazione al microscopio della stratigrafia;
- trattati con programma controllato di temperatura per determinarne la temperatura di rammollimento e di fusione (analisi effettuata nei laboratori dell'Istituto Centrale del Restauro);
- analizzati con cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa (analisi effettuata nel Centro di studio per le metodologie chimiche strumentali avanzate dell'Università di Urbino);

- Tra il 2000 e il 2008 sono state condotte, dall'Opificio delle Pietre Dure, delle analisi di alcuni disegni di Hayez tra cui lo studio e il restauro del grande disegno di *Sansone e il Leone* (1842) e lo studio del dipinto olio su tela *Sansone e il Leone* (1842) conservato nella Galleria di Arte Moderna di Palazzo Pitti di Firenze [48]. In questa occasione è stata effettuata:
 - Riflettografia IR;

- Nel 2006-2007 Giuseppina Perusini, Maria Clelia Galassi e Alessandro Princivalle hanno indagato quindici dipinti collocati nel Museo Storico del Castello di Miramare e nel Museo Revoltella di Trieste [46] [60]. In questa occasione è stata analizzata l'opera *L'incoronazione di Gioas* (1840), conservata nel secondo museo citato.

I campioni prelevati sono stati inglobati in resina per:

- l'osservazione al microscopio ottico in luce bianca e luce UV della stratigrafia;
 - l'analisi con microsonda EDS degli strati per l'individuazione dei pigmenti e cariche;
 - L'analisi tramite spot-test per l'identificazione dei leganti;
-
- Nel 2007 le indagini condotte da Maria Clelia Galassi su alcune opere collocate al Museo Revoltella di Trieste hanno interessato pure il dipinto di Hayez *L'incoronazione di Gioas* (1840) [45]; In questa occasione è stata effettuata:
 - Riflettografia IR;

 - Dall'articolo presentato da Paolo Bensi *La tecnica pittorica nei dipinti su tela di Francesco Hayez*, in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna* [44], risulta che siano state effettuate ulteriori indagini per lo studio del procedimento pittorico adottato da Hayez. Sono state osservate alcune sue opere incompiute e analizzati dei suoi dipinti mediante riflettografia IR (*Pietro Rossi, 1850-1855 Accademia di Brera, Milano; Giulio Cesare in Senato 1875 ca., Accademia di Brera, Milano; Autoritratto con gli amici, 1827, Museo Poldi Pezzoli, Milano*)

Le analisi del 2009 che hanno investigato 10 opere la cui realizzazione si colloca in un arco temporale di circa 60 anni (1812-1879) hanno messo in luce la presenza di cinque tipologie di preparazioni.

- Quattro strati di cui il primo, rosso chiaro, è costituito da un impasto di alluminosilicati misti ed ematite, bianco di piombo (in forma idrata e non, rispettivamente idrocerussite e cerussite) e carbonato di calcio; il secondo presenta la stessa composizione con maggior quantità del carbonato di piombo; il terzo presenta bianco di piombo ancora in maggior quantità; l'ultimo presenta principalmente carbonato di piombo con tracce di alluminosilicati fini (*Laocoonte*, 1812);
- Due strati a base di carbonato di piombo (forma non idrata) con delle tracce di alluminosilicati (*Congiura dei Lampugnani*, 1826-1829);
- Due strati costituiti da carbonato di piombo (cerussite ed idrocerussite), solfato di bario e tracce di alluminosilicati; carbonato di piombo in maggior quantità e terre rosse (*I consoli milanesi lacerano il decreto di Barbarossa*, 1834; *Sant'Ambrogio ricusa l'entrata nel Tempio a Teodosio*, 1834; *Nudo di donna sdraiata*, 1860; *Giulio Cesare in Senato*, 1870; *Autoritratto*, 1879);
- Due strati, il primo con carbonato di calcio con piccole quantità di terre e carbonato di piombo, il secondo con carbonato di piombo (cerussite e idrocerussite), calcite, barite e terre (*Autoritratto*, 1872);
- Uno strato di carbonato di piombo e barite con aggiunte di alluminosilicati ed ematite. Sulla superficie è presente una superficie pigmentata come nei casi 3 e 4. (*Rebecca al pozzo*, 1848, *Bianca Cappello abbandona la casa del padre*, 1870);

Seppur diverse, la composizione di questi strati risulta comunque a base di bianco di piombo, calcite, barite, piccole percentuali di gesso alluminosilicati e terre. Sembra che il pittore abbia utilizzato delle tele approntate da artigiani specializzati (la preparazione giunge sempre fino al margine estremo della tela) e che in alcuni casi (certi campioni sono costituiti da molti strati sovrapposti) abbia applicato ulteriori stesure per variarne la cromia prediligendo comunque colori chiari come il bianco, grigio, oca, rosa (*Laocoonte*, 1812) [49]. Anche l'analisi condotta nel dipinto *L'incoronazione di Gioas* (1840), conferma la predilezione a preparazioni a base di bianco di piombo la cui tonalità viene leggermente modificata dall'apporto di oca rossa.

Le opere dello stesso pittore indagate con riflettografia infrarossa risultano essere solitamente costituite da un disegno preparatorio composto da tocchi sommari (*Autoritratto con gli amici*, 1827), tecnica che comporta spesso a dei ripensamenti/pentimenti. Infatti la riflettografia IR del dipinto di *Sansone e il leone* mette in luce un pentimento sulla posizione del braccio sinistro di Sansone (Galleria d'Arte Moderna di Palazzo Pitti, Firenze, 1842). Dai bozzetti su carta infatti si può osservare come il pittore fosse indeciso sulla posizione dell'arto, indecisione trascinata fino all'ultimo momento dell'esecuzione finale del dipinto su tela[48]. Pure nel dipinto *L'incoronazione di Gioas* (1840) di Hayez sono visibili dei ripensamenti sulla disposizione di alcuni personaggi. Sempre nello stesso dipinto si può notare come il pittore abbia realizzato la quadrettatura tecnica di riporto di un'immagine da un formato inferiore a uno più esteso (molto probabilmente Hayez aveva realizzato un bozzetto preparatorio di dimensioni più piccole rispetto al dipinto finale) e di linee di costruzione prospettica per la realizzazione degli edifici. Per quanto riguarda la procedura di realizzazione delle strutture architettoniche sono state individuate nel caso di due dipinti incompiuti, il *Pietro Rossi* (1850-1855 Accademia di Brera, Milano) e *Giulio Cesare in Senato* (ca. 1875, Accademia di Brera, Milano), delle linee-guida realizzate probabilmente con squadra e compasso rispettivamente con tratti neri e bianchi.

In occasione dello studio del dipinto *L'incoronazione di Gioas* (1840) sono stati analizzati due campioni prelevati da una campitura arancione e verde. Entrambi risultano essere realizzati dalla mescolanza di pigmenti tradizionali: la prima è composta dalla mescolanza di bianco di piombo e ocre rossa, la seconda da un verde organico mescolato con poca ocre rossa. Entrambi i campioni presentano un legante di tipo lipidico. Pure in occasione dello studio della preparazione dell'opera *Laocoonte* sono stati analizzati dei residui di pellicola pittorica. È risultata la presenza di oltremare artificiale ma da quanto scritto dal Prof. Paolo Bensi in *La tecnica pittorica nei dipinti su tela di Francesco Hayez* [44], è probabilmente una stesura dovuta ad un intervento posteriore viste le discrepanze temporali. Il dipinto infatti è del 1812, il blu oltremare artificiale invece è stato ideato in Francia nel 1826. Inoltre per ora, in Italia, la prima data di utilizzo dell'oltremare artificiale risulta essere il 1834 corrispondente alla datazione dei dipinti murali di Giuseppe Diotti nel duomo di Cremona [44].

Un'unica opera di Hayez studiata con lo scopo di determinare il legante pittorico è *I Vespri siciliani* (1846) [47]. In questa occasione è stato individuato del materiale ceroso aggiunto al legante oleoso segno di una possibile sperimentazione del pittore. Le analisi (non vengono specificate quali) condotte sulla stratigrafia mettono in evidenza l'abbondante utilizzo del cinabro [62].

V-GIUSEPPE TOMINZ (1791-1882)

In un periodo che ricopre quasi dieci anni è stato eseguito lo studio di alcuni dipinti di Giuseppe Tominz [52].

- Dal 1997 al 2003 sono stati condotti restauro e analisi chimico-stratigrafiche del dipinto *Autoritratto col fratello Francesco* (1812-1815 o 1818-1820) conservato nella pinacoteca dei Musei Provinciali di Gorizia da parte di Nadia Bertoni, Stéphane Cren, P.Rosano. I campioni prelevati sono stati:
 - inglobati in resina per l'osservazione al microscopio ottico in luce bianca e luce UV e per essere analizzati con SEM e microsonda EDS;
 - studiati con spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier FT-IR. [53];

- Nel 2005 circa Alessandro Princivalle analizza l'opera *La famiglia di Senigaglia* (1832-1833) conservata ai Musei Provinciali di Gorizia in occasione del restauro seguito da Nadia Bertoni Cren dello stesso dipinto. Sono stati prelevati due campioni i quali sono stati [118]:
 - Indagati con spettrometro infrarosso (FTIR)
 - Inglobati in resina per le indagini con microsonda elettronica EDS

- Nel 2006-2007 Giuseppina Perusini, Maria Clelia Galassi e Alessandro Princivalle sempre durante lo studio dei dipinti collocati nel Museo Storico del Castello di Miramare e nel Museo Revoltella di Trieste [46] [60] hanno analizzato due dipinti di Giuseppe Tominz: *La famiglia De Brucker* (1830-32) e *Ritratto di Giuseppina Hozknecht* (1830-1832) conservati entrambi al Museo Revoltella. I campioni prelevati sono stati inglobati in resina per:
 - l'osservazione al microscopio ottico in luce bianca e luce UV della stratigrafia;
 - l'analisi con microsonda EDS degli strati per l'individuazione dei pigmenti e cariche;
 - L'analisi tramite spot-test per l'identificazione dei leganti;

- Nel 2007 le indagini condotte da Maria Clelia Galassi su alcune opere collocate al Museo Revoltella di Trieste hanno interessato pure due opere di Giuseppe Tominz, *La famiglia de Brucker* (1830-1832) e *l'Autoritratto* (1840) [45]. In questa occasione è stata effettuata:
 - Riflettografia IR;

- Nel 2008-2009 la Dott.ssa Monica Favaro del CNR di Padova (ICS) analizza *Autoritratto col fratello Francesco* (1812-1815), *La famiglia de Brucker* (1830 ca.), *Ritratto di Giuseppina Hozknecht* (1830 ca.), *Ritratto del pittore Giuseppe Gatteri con la moglie* (1835), *Ritratto del maestro Edele* (1840 ca.), *Ritratto di Francesco Peressutti* (1845) mediante analisi invasive[60]. I campioni sono stati:
- Analizzati con μ -FTIR
 - Inglobati in resina per la realizzazione delle sezioni lucide

Le sezioni stratigrafiche sono state:

- Osservate al microscopio ottico in luce bianca e UV
 - Analizzate mediante FEG-ESEM con microsonda EDS
- Nel 2009 è stata condotta un'indagine su cinque dipinti conservati nei Musei Provinciali di Gorizia tra cui *Autoritratto col fratello Francesco* (1812-1815), *Ritratto di personaggio maschile*, *Ritratto di Giuseppe Maurovich* (1855), *Ritratto di Natale Pontoni* (1840), *Ritratto di Francesco Pressutti*, e su due dipinti conservati presso la Fondazione CA.RI.GO di Gorizia *Ritratto Maschile* e *Ritratto femminile* [57]; Questo progetto di tesi vede la collaborazione fra: la laureanda Lara Furlanetto, i professori Teresa Perusini e Paolo Spezzani dell'Università Ca' Foscari di Venezia e la dottoressa Monica Favaro dell'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Padova (ICIS-CNR). Il lavoro è stato pubblicato negli atti del convegno del *VII Congresso Nazionale IGIC- Lo Stato dell'Arte* del 2009 [57]. Lo studio è stato realizzato con indagini non invasive:
- Osservazione dei supporti con microscopio digitale a contatto per lo studio dei supporti originali;
 - Riflettografia infrarossa;
 - Documentazione fotografica in fluorescenza UV;

E da analisi invasive:

- Osservazioni ESEM-EDS con microanalisi EDS;
- Analisi con micro-spettrofotometro FT-IR;
- Test istochimici con Sudan Black B e Fucsina;

Le opere indagate sono per la maggior parte realizzate su un supporto di tela. Raramente utilizza il supporto ligneo com'è il caso del dipinto *Autoritratto* (1838-1840).

Dalle stratigrafie di campioni prelevati dai tre dipinti *La famiglia De Brucker*, *Ritratto di Giuseppina Hozknecht* e *Ritratto del pittore Giuseppe Gatteri con la moglie*, *Ritratto del maestro Edele*, sembra che il pittore abbia riadattato delle tele che presentavano una preparazione già pronta di colore aranciato (ocra rossa, ocra gialla, biacca) sovrapponendo delle stesure di biacca, barite, carbonato di calcio e magnesio, tipica composizione di uno strato preparatorio dell' 800. Quanto detto indicherebbe la predilezione del pittore per le preparazioni chiare come riscontrato nel dipinto *Autoritratto col fratello Francesco* nel quale sembra abbia realizzato da se la tela impermeabilizzandola con un preparato polisaccaridico ed olio per poi stendere una preparazione costituita da carbonato di piombo e calcite seguita da un'imprimatura a base di biacca con tonalità ricercata a seconda dei successivi strati di colore. In altre opere del pittore come *Ritratto Maschile* e *Ritratto femminile* analizzate nel 2009 sono state individuate cinque stesure dove si vedono alternati strati a base di biacca e barite naturale (mescolate con silicati, silicio o dolomite o ocra e minio) con strati caratterizzati da feldspatoidi il cui impiego non è chiaro. Il legante risulta di natura oleo-resinosa [57].

Le analisi non invasive riflettografiche non mettono mai in luce il tracciato grafico, come succede nel dipinto *La famiglia de Brucker* (1830-1832), nell'*Autoritratto* del 1840, in cui le immagini all'infrarosso coincidono con quanto è possibile osservare nel visibile. Anche nel *Ritratto di Giuseppina Hozknecht* e *Autoritratto col fratello Francesco* non è stato riscontrato il disegno. In quest'ultimo dipinto è visibile però un pentimento in corrispondenza del mento del pittore. La complessità della rappresentazione e la presenza di studi su carta con quadrettatura fanno supporre alla presenza del disegno preparatorio, evidentemente realizzato con strumenti trasparenti alla radiazione IR.

Per quanto riguarda i pigmenti utilizzati dal Tominz, nei due micro-frammenti prelevati nel dipinto *Autoritratto col fratello Francesco* le stesure pittoriche contengono pigmenti di nuova introduzione come il blu di cobalto e il giallo di cromo. Un'altra particolarità di questo quadro è la realizzazione di velature a tempera infatti nell'ultimo strato del frammento prelevato dal cielo è stato riscontrato un legante proteico, sperimentazione che non è stata riscontrata nelle successive opere esaminate del Tominz. Le analisi del 2009 che hanno interessato la campitura verde e rossa dello stesso dipinto mostrano come il pittore per raggiungere la tonalità voluta utilizzi sia pigmenti verdi già pronti riscontrabili in commercio che la mescolanza fra un pigmento blu e uno giallo. Il

verde è dato quindi dalla mescolanza di blu di Prussia, giallo di Napoli e terra verde o da verdegris, lacca rossa e nero d'ossa. La stesura rossa invece è costituita da bianco di piombo, cinabro, ocre rossa e cocciniglia stabilizzata da allumina.

Nel dipinto *Ritratto di Giuseppina Hozknecht*, si possono individuare due novità che caratterizzano la prima metà del XIX sec. il bianco di zinco riscontrato assieme al blu di Prussia e bianco di piombo nella campitura azzurra del mare, e la barite presente nella composizione della preparazione bianca. Quest'ultima compare sia come carica nelle preparazioni a partire dal 1820-1830 sia come carica nella composizione del bianco di piombo in quanto ne aumentava il volume senza alterarne il colore. Le campiture verdi e rosse dello stesso dipinto analizzate nel 2009 non presentano differenze sia nella composizione che nella complessità stratigrafica rispetto al dipinto *Autoritratto col fratello Francesco* realizzato 10-15 anni prima, indicando quindi una certa costanza nella propria tecnica.

Dai tre campioni prelevati dal dipinto *La famiglia De Brucker* si nota nuovamente il dipingere con sovrapposizioni di molte stesure pittoriche ottenute dalla mescolanza di molti pigmenti. Ricompare il giallo di cromo, il blu di Prussia, in alcune stesure mescolato con giallo di Napoli per ottenere campiture verdi. Per la realizzazione di stesure gialle e verdi utilizza anche lacche gialle e lacche verdi mescolate con terre brune o nero d'ossa o ocre rosse [52]. Il giallo di Napoli viene utilizzato anche nel dipinto *Ritratto del pittore Giuseppe Gatteri con la moglie*. Nell'opera del 1840 *Ritratto del maestro Edele*, il pittore riutilizza la mescolanza ocre rossa, cinabro e lacca di cocciniglia supportata da allumina per la stesura di campiture rosse come nel dipinto *Autoritratto con il fratello Francesco* realizzato 20 anni prima. Compare la terra verde in uno strato di colore verdastro, pigmento non molto frequente nel 1800 [52]. Altre campiture verdi indagate nel 2009 nei dipinti *Ritratto Maschile* e *Ritratto femminile* risultano costituite da una lacca organica di colore verde senza supportante mescolata con ocre gialla e silicoalluminati. Il legante è stato analizzato come oleo-resinoso.

L'osservazione dei dipinti *Autoritratto col fratello Francesco* (1812-1815), *Ritratto di personaggio maschile*, *Ritratto di Giuseppe Maurovich* (1855), *Ritratto di Natale Pontoni* (1840), *Ritratto di Francesco Pressutti*, con fluorescenza UV ha riscontrato la presenza di alcune ridipinture superficiali.

Nel dipinto *La famiglia Sinigaglia* realizza la campitura rosse con una mescolanza di biacca, lacca rossa stabilizzata da allumina, ocre rossa, nero carbone e legante oleoso. L'incarnato lo realizza con biacca e ocre rossa mescolati con olio siccativo. Sembra abbia utilizzato l'olio sia per creare

uno strato di protezione sia per apprettare la tela. La preparazione invece sembra avere la composizione della *céruse d'Allemagne* (utilizzate dal 1830 in Francia) per la presenza di barite mescolata a biacca e calcite.

VI-CORSOE DUSI (1808-1859)

- Nel 2006-2007 Giuseppina Perusini, Maria Clelia Galassi e Alessandro Princivalle tra i quindici dipinti collocati nel Museo Storico del Castello di Miramare e nel Museo Revoltella di Trieste [46] [60] hanno inoltre indagato il dipinto *Alcibiade fra le etere* (1838) conservato nel secondo museo citato.

I campioni prelevati sono stati inglobati in resina per:

- l'osservazione al microscopio ottico in luce bianca e luce UV della stratigrafia;
 - l'analisi con microsonda EDS degli strati per l'individuazione dei pigmenti e cariche;
 - l'analisi tramite spot-test per l'identificazione dei leganti;
-
- Nel 2007 le indagini condotte da Maria Clelia Galassi su alcune opere collocate al Museo Revoltella di Trieste hanno interessato pure un'opera di Corsoe Dusi *Alcibiade fra le etere* (1838) [45]. In questa occasione è stata effettuata:
 - Riflettografia IR;

Nel dipinto *Alcibiade fra le etere* (1838) è stato effettuato un unico prelievo su una campitura blu di una veste. Dalle indagini condotte tra il 2006 e il 2007 è risultato che il dipinto è stato realizzato su una tela dalla trama molto grossa sulla quale è stesa una preparazione oleosa a base di bianco di piombo e barite.

Un'imprimatura rossastra (ocra gialla, ocra rossa, nero d'ossa e poco bianco di piombo) accoglie la stesura data dalla mescolanza di alcune particelle di ocra rossa, nero d'ossa con blu di Prussia assorbito in particelle di allume.

Le indagini riflettografiche realizzate sullo stesso dipinto mettono in luce linee un disegno preparatorio che si compone di linee di costruzione prospettiche realizzate con uno strumento secco e sottile. Le figure non sembrano essere delineate da un disegno sottostante. Visibili sono invece i ripensamenti sul collocamento di arti e pieghe delle vesti.

VII-GIOVANNI PAGLIARINI (1809-1878)

- Nella stessa campagna analitica del 2006-2007 [46] [60] (già precedentemente menzionata per altri autori) che ha interessato lo studio di alcuni dipinti ottocenteschi delle collezioni pubbliche triestine, Giuseppina Perusini, Maria Clelia Galassi e Alessandro Princivalle hanno studiato l'opera *Imelda e Bonifacio* (1835) conservata al Museo Revoltella.

I campioni prelevati sono stati inglobati in resina per:

- l'osservazione al microscopio ottico in luce bianca e luce UV della stratigrafia;
 - l'analisi con microsonda EDS degli strati per l'individuazione dei pigmenti e cariche;
 - L'analisi tramite spot-test per l'identificazione dei leganti;
-
- Nel 2007 in occasione del Convegno a Trieste sulle tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste la dottoressa Susanna Gregorat, conservatore del patrimonio del museo Revoltella e Nicoletta Bressan restauratrice presso lo stesso museo, rendono nota la scoperta della firma di Giovanni Pagliarini in un dipinto attribuito a Giuseppe Tominz. Da qui cominciano le analisi su alcuni dipinti di attribuzione nota e non, per cercare di risolvere i problemi di riconoscimento. Vengono quindi indagati il *Ritratto di Nicolò Botta* (1840 ca. di attribuzione incerta, Musei Provinciali di Gorizia) e *La famiglia dell'ingegner Lavagnolo* (1850 ca., Museo Civico di Udine) del Pagliarini [52]. Vengono effettuate analisi non invasive ed invasive:
 - riflettografia infrarossa;
 - l'analisi con microsonda EDS degli strati per l'individuazione dei pigmenti e cariche;

Questi risultati sono stati confrontati con le analisi delle opere del Tominz precedentemente citate, quelle note dei dipinti del Pagliarini, e quelle effettuate sul probabile bozzetto dell'opera *Imelda e Bonifacio* (le informazioni provengono dal restauro di Antonio Torresi).

Entrambi i due dipinti *Imelda e Bonifacio* e *La famiglia dell'ingegner Lavagnolo*, sebbene realizzati con una distanza temporale di quindici anni, presentano una preparazione di gesso e colla, ricoperta nel caso del secondo dipinto da uno strato di bianco di piombo con piccole quantità di solfato di bario naturale.

Le stratigrafie dei prelievi indagati mostrano una tecnica caratterizzata da diverse stesure dello stesso colore realizzate dalla mescolanza di più pigmenti.

Le campiture verdi sono state realizzate sia mescolando colori già pronti in commercio sia dalla mescolanza di un pigmento giallo e blu. Nel caso del dipinto *La famiglia dell'ingegner Lavagnolo*, sono stati individuati la terra verde e la mescolanza del blu di Prussia e giallo di Napoli (per apportare delle variazioni al colore sono stati aggiunti il bianco di piombo, lacca di Robbia stabilizzata da allume e orpimento-realgar). Nel dipinto *Imelda e Bonifacio* invece è stato utilizzato del colorante verde mescolato con ocre rossa, bianco di piombo e giallo di Napoli. Il colore è stato scurito dalla sovrapposizione di un colorante organico marrone. Il colore rosso indagato nel dipinto *La famiglia dell'ingegner Lavagnolo* è stato prelevato in due aree distinte. Dall'analisi della prima risulta che il pittore ha utilizzato più stesure mescolando il bianco di piombo e il cinabro con giallo di Napoli o con lacca di robbia stabilizzata con allume. La seconda invece è data dalla mescolanza di cinabro e biacca, sulla quale è stata posta una stesura di lacca di cocciniglia (su allume). Il colore blu anch'esso ottenuto dalla sovrapposizione di più strati, è dato principalmente da blu di Prussia e lacca di robbia, mescolati con giallo di Napoli e cinabro o da bianco di piombo. La tonalità blu costituente la calza di Bonifacio è data dalla sovrapposizione di uno strato costituito da blu di Prussia mescolato con bianco di piombo e da uno strato realizzato con Blu di cobalto bianco di zinco e tracce di ocre rossa. La scarpa azzurra di Imelda invece è data anch'essa dalla stesura di più strati ma costituiti sempre dal blu di Prussia mescolato con bianco di piombo, nero d'ossa ed ematite in diverse percentuali.

VIII-ANTONIO FONTANESI (1818-1882)

- Con lo scopo di studiare la tecnica pittorica di Antonio Fontanesi (1818-1882), sono state analizzate tre opere: *Il Mattino* (1855), *La quiete* (1860-61), lo *Studio* del dipinto *Le Nubi* (1880) conservate alla Galleria Civica dell'Arte Moderna di Torino [54].

L'indagine è stata svolta mediante analisi non invasive:

- Documentazione fotografica in luce radente
- Esame in transilluminazione
- Documentazione fotografica in luce UV
- Riflettografie ad infrarosso (IR) e in infrarosso falso colore;
- Riprese radiografiche in aree selezionate;
- 13 Misurazioni in Fluorescenza X (XRF)

La documentazione in luce radente accoppiata alla riflettografia IR evidenziano in tutti e tre i dipinti il ductus delle pennellate (ondulate e irregolari, lunghe e parallele, breve e materiche ecc.) che si differenziano a seconda del soggetto rappresentato realizzate con pennelli e spatola. L'indagine infrarossa mette in luce il disegno preparatorio sommario eseguito probabilmente con carboncino sottile solo sul dipinto *La quiete* e dei pentimenti sullo stesso quadro e sull'opera giovanile *Il mattino*. Le radiografie mostrano un buono stato di conservazione del supporto. Per quanto riguarda i risultati ottenuti mediante l'indagine non invasiva XRF, sembra che i pigmenti utilizzati dal pittore siano pressappoco gli stessi nonostante le opere indagate ricoprano un periodo di circa 25 anni. Le preparazioni risultano chiare a base di bianco di piombo. Tra i pigmenti individuati il blu di Thenard è sempre presente come il bianco di piombo. Il bianco di zinco compare nei dipinti del 1860-61 e 1880 come il verde cromo e la terra d'ombra. Le tonalità verdi non sembrano essere realizzate dalla mescolanza di un pigmento blu e giallo. Sono stati individuati infatti il verde Scheele (nei dipinti *Il mattino* e *La quiete*), il verde cobalto e il già citato verde cromo. La tonalità arancione del dipinto *Le nubi*, è stata realizzata con una mescolanza cinabro-pigmento a base di cadmio. Nel dipinto *Le nubi* è presente sia nella preparazione che nello strato pittorico scuro della sostanza organica legata con calcio e stronzio.

IX-CESARE DELL'ACQUA (1821-1905)

- Nel 2006-2007 Giuseppina Perusini, Maria Clelia Galassi e Alessandro Princivalle sempre per lo studio di opere appartenenti al XIX secolo collocate nel Museo Storico del Castello di Miramare e nel Museo Revoltella di Trieste [46] [60] hanno analizzato due dipinti di Cesare Dell'Acqua rispettivamente *Leopoldo d'Asburgo visita il convento francescano di Grignano* (1857) e *Massimiliano riceve la delegazione messicana che gli offre la corona del Messico* (1864) conservati nel primo museo menzionato.

I campioni prelevati sono stati inglobati in resina per:

- l'osservazione al microscopio ottico in luce bianca e luce UV della stratigrafia;
 - l'analisi con microsonda EDS degli strati per l'individuazione dei pigmenti e cariche;
 - L'analisi tramite spot-test per l'identificazione dei leganti;
-
- Nel 2007 le indagini condotte da Maria Clelia Galassi su alcune opere collocate al Museo Revoltella di Trieste hanno interessato pure un dipinto di Cesare dell'Acqua *La*

proclamazione del porto franco di Trieste (1855). [45]. In questa occasione è stata effettuata:

- Riflettografia IR;

Nell'unico campione prelevato in corrispondenza di una tenda azzurra, non è presente la preparazione ma due strati pittorici di cui il primo è costituito da ocre rossa e nero d'ossa, a seguire il secondo ottenuto mescolando bianco di piombo con pochissima calcite, ocre rossa, blu di cobalto e verde di cromo. La presenza di un terzo strato di vernice oleo-resinosa fa pensare ad un'applicazione avvenuta in un intervento di restauro. Questo tipo di mescolanza, utilizzata per proteggere i dipinti, non era in uso da molto tempo, se non in alcune pratiche museali. Intorno al 1830 infatti le vernici più utilizzate erano la dammar e il mastice disciolte in essenza di trementina [60].

La riflettografia effettuata allo stesso dipinto fa emergere un abbozzo delle figure con pennellate larghe e rapide realizzate con un pigmento non trasparente all'IR.

X-WILHELM RICHTER (1824-1892)

- Nell'anno accademico 2010-2011 durante il laboratorio di Conservazione dei Manufatti III tenuto dalla Prof.ssa Teresa Perusini, (corso magistrale in Scienze Chimiche per la Conservazione e il Restauro), abbiamo studiato il ritratto equestre di un antenato della famiglia Strasoldo di Udine firmato Wilhelm Richter e datato 1852. Dopo aver attribuito il dipinto al pittore austriaco si è proceduto con l'intervento di restauro e con la fase analitica. Si è proceduto inizialmente con delle analisi non invasive:

- Fotografia in luce UV
- Riflettografia IR

Successivamente sono stati prelevati 5 campioni: lo strato di preparazione, una campitura rosa chiaro, rossa, verde e gialla. I prelievi sono stati:

- Inglobati in resina
- Analizzati con SEM-EDS

Le analisi chimico-stratigrafiche sono state effettuate dalla Dr. Monica Favaro dell'istituto ICIS presso il CNR di Padova.

Le indagini fotografiche in luce UV hanno messo in luce la fluorescente vernice originale lungo il perimetro del dipinto (zona protetta dalla cornice). La riflettografia IR invece non ha evidenziato il

disegno preparatorio. Vista la minuziosa realizzazione di alcuni particolari probabilmente il disegno è stato realizzato con inchiostri o direttamente con i colori ad olio. Sono visibili comunque dei ripensamenti sulla spalla del soldato in uniforme, sul cappello e sul muso del cavallo.

Dall'analisi elementare risulta che la preparazione, stesa in due mani, è composta prevalentemente da bianco di piombo mescolato a barite naturale (BaSO_4 con impurezza di celestite SrSO_4) e agglomerati di silice in minor quantità (SiO_2). Tutte e 5 le stratigrafie presentano la preparazione appena descritta, di conseguenza successivamente espongono le composizioni degli strati successivi rappresentanti le stesure pittoriche. La campitura rosata è costituita da due strati, di cui il primo costituito dalla mescolanza di terre e bianco di piombo e barite come carica. Il secondo invece risulta costituito da terre rosse mescolate a blu di cobalto (CoAl_2O_4) e giallo di Napoli. Il colore rosso prelevato dalla giacchetta indossata dal cavallo è dato dalla sovrapposizione di due strati, uno reso con terre e nero d'ossa (per le dimensioni granulometriche maggiori) mescolati a bianco di piombo e barite, il secondo invece è dato da cinabro (pigmento probabilmente macinato manualmente per la disomogeneità granulometrica), lacche rosse, bianco di piombo, e nero d'avorio. Anche per quanto riguarda la stesura gialla si possono distinguere due strati: il più interno è dato da barite, bianco di piombo, giallo di Napoli e giallo di cadmio (CdS). Lo strato pittorico più esterno invece è dato dalla mescolanza fra giallo di Napoli, bianco di piombo, terre, lacca rossa, giallo di stronzio (SrCrO_4). La campitura verde è data da uno strato scuro composto da nero carbone e terre sormontato da una campitura resa mescolando il pigmento giallo di cromo con il blu di cobalto e nero d'avorio. In due campioni (rosso e giallo) è stato riscontrato uno strato esiguo della vernice originale.

XI-GIOVANNI FATTORI (1825-1908)

- Dal 2001 la restauratrice Muriel Vervat, assieme a istituti universitari e di ricerca come l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Padova, l'Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Firenze, il Dipartimento di Chimica Generale e Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica dell'Università degli studi di Parma, il Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a grande interfase-Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Firenze hanno condotto degli studi su sessanta opere di Giovanni Fattori presenti alla galleria d'Arte Moderna di Firenze che ricoprono un arco temporale dal 1854 al 1903 dando vita al

“Progetto Giovanni Fattori, indagini e restauri”[50] [51] [58] [59]. In questa occasione, per avere dei dati completi sulla situazione conservativa delle opere e sui materiali costituenti degli stessi sono state effettuate delle indagini non invasive [58]:

- Documentazione fotografica in luce diffusa nel visibile, macrofotografia in luce diffusa e radente, in fluorescenza ultravioletta (UV; effettuata prima e dopo il restauro), riflettografie ad infrarosso (IR) e in infrarosso falso colore;
- Radiografia X;
- Spettroscopia in riflettanza con fibre ottiche (FORS) nelle regioni dell’ultravioletto (UV), visibile (Vis) e del vicino infrarosso (NIR) applicata a trenta dipinti del fattori appartenenti alla seconda metà del XIX secolo;
- Tecnica ad immagine IS (Imaging Spectroscopy) (applicata solo a due opere *La rotonda dei Bagni Palmieri* (1866) e *Riposo (Barrocci romani)* 1872-1873;

Queste analisi sono state arricchite da indagini di tipo invasivo [59]:

- la microscopia ottica ed elettronica (FEG-ESEM-EDS)
- microspettrofotometria di assorbimento infrarosso (μ FT-IR).

Queste hanno permesso di studiare rispettivamente la sequenza stratigrafica dei dipinti e quindi i pigmenti e le cariche costituenti gli strati pittorici e il tipo di legante.

Per lo studio del degrado dei supporti sono state indagate 10 opere attraverso [56]:

- analisi termo gravimetrica differenziale (DTG);
- microscopio elettronico accoppiato alla microsonda elettronica (SEM-EDS);
- spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR);
- misure di viscosimetria;

L’osservazione delle opere indagate durante la fase di analisi ha permesso di apportare alcune considerazioni sui supporti analizzati da Giovanni Fattori. Sono stati riscontrati diversi supporti pure singolari, come i coperchi della scatola di sigari. È il caso di *La rotonda dei bagni Palmieri* realizzato sul coperchio di una scatola di sigari stranieri di legno esotico [51]. *L’Autoritratto* invece è dipinto su tela di lino, come tutte le tele analizzate, sulle quali è stata riscontrata una stesura di colla fra supporto e imprimitura. Il dipinto *La cugina Argia*, presenta uno spesso cartone in fibre di cellulosa pressato di produzione industriale. Mentre le opere su cartoncino e su tela sono costituite da una fitta sequenza di strati nei dipinti su tavola si rivelano singoli o due strati pittorici

direttamente sul supporto o con interposta un' imprimitura di colle e/o amidi mescolati con particelle di gesso, silice e calcite utilizzati come inerti.

L'imprimitura (termine riscontrato nel testo) risulta essere la stessa su tutte le tele indagate, è chiara ed è composta da bianco di piombo, bianco di zinco, bianco san Giovanni e gesso salvo l'eccezione della rappresentazione *La Battaglia di Magenta (o Il campo italiano dopo la battaglia di Magenta)* dove si trovano delle aggiunte di caolino al gesso [51].

Considerando le analisi di tipo non invasivo con riflettografia IR è quasi sempre visibile il tracciato grafico, come nel dipinto del 1866 *La rotonda dei bagni Palmieri* e in altre opere indagate [50]. Il Fattori infatti non omette mai il disegno preparatorio, solitamente eseguito a matita e nella fasi di pittura non aggiunge particolari ma piuttosto li toglie sintetizzando il disegno. Sono visibili alcuni aggiustamenti nella posizione dei soggetti, o interventi di modifica come nel caso di *La cugina Argia* (1861) e *Ritratto della seconda moglie* (1889). Nell'*Autoritratto* (1854) invece sono visibili i contorni degli occhi della bocca e del naso. Quest'ultimo definito da due linee indicanti forse l'insicurezza del pittore nella realizzazione del profilo e dalla narice sinistra che compare nel disegno preparatorio ma viene omessa nella fase di pittura. Sulla tela 232x348 cm di *La Battaglia di Magenta (o Il campo italiano dopo la battaglia di Magenta)* del 1861-1862, l'indagine IR non ha rilevato nessun disegno preparatorio. Viste le dimensioni e gli studi su taccuino è stata comunque supposta la presenza di un disegno.

Dalle analisi invasive FEG-ESEM-EDS è risultato che il Fattori utilizza pigmenti bianchi come il bianco di zinco e il bianco di piombo. (Il bianco di piombo però è privo di impurezze nell'*Autoritratto* (1854), in *La Cugina Argia* compare del carbonato di calcio, nel dipinto *Buoi al carro* (1867) invece si aggiunge pure bianco di bario. In un'opera del 1873 presenta pure del gesso). In *La cugina Argia*, il pigmento bianco risulta mescolato con del bianco di zinco o in sostituzione di questo come succede in altre opere dello stesso pittore degli anni 70-80 del XIX sec. È stato individuato il massicot nei dipinti compresi fra il 1867 e 1880-85. Il giallo di Cromo compare nei dipinti successivi al 1860 mentre il giallo di Cadmio successivamente al 1873. Il giallo di Napoli è stato rilevato nell'opera giovanile *Autoritratto* (1854) e in un'altra opera realizzata quarant'anni dopo. Presenti sono pure l'ocra gialla con impurezze argillose, e la terra d'ombra. Tra i rossi sono stati individuati tra il 1854-1893 ematite, ocra rossa con silicati, realgar nelle opere comprese dal 1854 al 1885 (tra cui *Autoritratto*, 1854, e *La cugina Argia*, 1861) e vermiglione probabilmente cinabro nel dipinto *Autoritratto*. Una lacca rossa supportata da allumina compare nelle opere successive al 1880. I blu maggiormente utilizzati risultano essere il blu di Prussia e il blu di cobalto

e l'oltremare artificiale miscelati insieme o con bianco di piombo e/o zinco. Dipinge pure con pigmenti verdi a base di rame come l'acetoarseniato di rame, verde Veronese o verde smeraldo, verde ossido cromo e il verde cobalto. La campitura verde viene realizzata pure mescolando il blu di Prussia prevalentemente con giallo di cromo. Quanto riportato conferma ciò che è stato rilevato dalle analisi non invasive FORS tranne per i pigmenti massicot e giallo di Napoli.

Tramite analisi μ FT-IR sono stati individuati leganti oleosi e in alcuni dipinti cere. La presenza di cera d'api assieme a composti del piombo e zinco come conservanti dei colori ad olio è riscontrata nei colori confezionati nei tubetti. Non se ne esclude quindi il possibile utilizzo. Le vernici superficiali risultano essere di natura terpenica.

XII-DOMENICO MORELLI (1826-1901)

- Nei primi anni del 2000 sono state effettuate delle analisi sul dipinto l' *Assunta* (dalla commissione del 1864 alla conclusione del 1870) di Domenico Morelli in occasione del restauro dello stesso [61]. Sono state effettuate:
 - Identificazione della natura della fibra;
 - Individuazione del grado di polimerizzazione della tela;
 - Misurazione del ph del tessuto

 - Microstratigrafia su sezione lucida per l' identificazione dei materiali e della tecnica pittorica;

L'enorme dipinto di metri 10x6 collocato nel soffitto della cappella del Palazzo Reale di Napoli presenta un supporto di tela di lino preparata con colle animali e senza cuciture. Quest'ultimo fatto e le dimensioni indicano la produzione industriale della tela. A conferma di questo c'è la composizione della preparazione costituita da bianco industriale (non viene specificato quale) poca biacca e olio. La stratigrafia del campione prelevato dalla campitura del cielo denota la presenza di stesure sovrapposte di due toni di azzurro realizzati con blu cobalto e blu ceruleo. Il quarto e ultimo strato è costituito da velature finali a base di legante proteico. La firma in corsivo del pittore *Morelli 1870* è eseguita con tempera rossa (non viene specificato come è stata determinata la tecnica di esecuzione della firma).

XIII-NINO COSTA (1826-1903)

- Nel 2009 viene pubblicato in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento* un articolo scritto da Simina Rinaldi dedicato allo studio della tecnica pittorica di Nino Costa. In questa occasione viene presentato il lavoro effettuato dal centro INOA-CNR di Firenze, un'indagine colorimetrica di tre dipinti di Costa: *Donne che imbarcano legna al porto di Anzio* (1852, olio su tela) conservato nella Galleria Nazionale d'Arte Moderna e Contemporanea di Roma (sono stati rilevati 21 punti di misura); *Verso Ardea* (1855) un dipinto ad olio su supporto ligneo, e *Ripa Grande* (1848) olio su tela o cartoncino (rilevato 5 punti di misura) [55].

Mediante questa analisi è stato possibile verificare, attraverso gli spettri colorimetrici, se l'artista ha utilizzato stessi pigmenti per ricreare le diverse campiture costituenti il dipinto ed acquisire spettri di riflettanza per un monitoraggio conservativo del dipinto.

XIV-ANTONIO ROTTA (1828-1903)

- Nel 2009 è stata condotta indagine su alcuni dipinti conservati nei Musei Provinciali di Gorizia tra cui *Autoritratto col fratello Francesco* (1812-1815), *Ritratto di Carlo Favetti* (1869), *La carità*, *Donna oziosa* e su dipinti conservati presso la Fondazione CA.RI.GO di Gorizia *Il ritorno a casa del cagnolino* e *Cure Amoroze* [57]; Questo progetto di tesi vede la collaborazione fra l'Università Ca' Foscari di Venezia e l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Padova (ICIS-CNR). Lo studio è stato realizzato con indagini non invasive:

- Osservazione dei supporti con microscopio digitale a contatto per lo studio dei supporti originali;
- Riflettografia infrarossa;
- Documentazione fotografica in fluorescenza UV;

E da analisi invasive:

- Osservazioni ESEM-EDS con microanalisi EDS;
- Analisi con micro-spettrofotometro FT-IR;
- Test istochimici con Sudan Black B e Fucsina;

La pittura di Antonio Rotta risulta poco elaborata dove le campiture sono rese con poche stesure come è possibile notare dall'osservazione delle stratigrafie del dipinto *Il ritorno a casa del cagnolino*. Lo studio della preparazione è stato condotto nel dipinto *Cure amorose* nel quale è stata riscontrata un' unica stesura a base di gesso.

La riflettografia IR ha messo in evidenza il disegno preparatorio su quattro opere di Antonio Rotta: *La Carità*, *Ritratto di Carlo Favetti*, *Il ritorno a casa del cagnolino* e *Cure amorose*. Il primo dipinto citato sembra avere un disegno preparatorio realizzato con l'ausilio di un pennello. I restanti dipinti invece presentano un tracciato grafico a carboncino. In tutti i casi comunque si tratta di un disegno sommario a volte guidato dalla quadrettatura (*Ritratto di Carlo Favetti*).

Per quanto riguarda l'analisi dei pigmenti utilizzati dal pittore è stata indagata un' unica campitura di colore verde. Questa è stata realizzata con miscela omogenea di ocre gialla, lacca azzurra stabilizzata da silice, lacca di robbia (su allumina), terra verde, bianco di piombo e del verde a base di rame.

XV-FEDERICO ZANDOMENEGHI (1841-1917)

- Nel 2010-2011 sono state investigate quattro opere di Federico Zandomenighi, in occasione del lavoro di tesi condotto dalla laureanda Maddalena Gardan e visionato dalla Prof.ssa Teresa Perusini, Prof.ssa Zendri, e Prof. Paolo Spezzani dell'Università Ca'Foscari di Venezia in collaborazione con Monica Favaro del CNR di Padova (ICIS) [114]. I dipinti, *Palazzo pretorio* (1865), *Ritratto di Guglielmo Ciardi* (1872) e *Ultima occhiata* (1914), conservati al Museo di Arte Moderna Ca' Pesaro e *A letto* (1878) opera custodita nella Galleria d'Arte Moderna di Palazzo Pitti stati investigati mediante analisi non invasiva:

- Riflettografia IR
- Analisi ottica in falso colore (RGB)

E analisi invasive quali:

- μ -FTIR
- osservazione delle sezioni stratigrafiche al MO in luce bianca e ultravioletta
- studio delle sezioni con FEG-ESEM con microsonda EDS

Dalle analisi riflettografiche risulta che il pittore realizza il disegno preparatorio (viene discussa però la riflettografia dei soli due dipinti *Palazzo pretorio* e *A letto*). In *Palazzo pretorio* è visibile sia mediante riflettografia che acquisizione in falsi colori un ripensamento sulla posizione di uno dei due personaggi. Per quanto riguarda l'indagine infrarossa in falso colore vengono date delle

indicazioni, in tutti e quattro i dipinti, sui possibili pigmenti costituenti la pellicola pittorica (indaco, blu oltremare, blu cobalto, vermiglione in *A letto*, vermiglione in *Palazzo pretorio*, terra verde nel dipinto *L'ultima occhiata*) e la preparazione (di gesso in *Ritratto di Guglielmo Ciardi* e con presenza di terra verde in *L'ultima occhiata*)

La successione stratigrafica dei dipinti si compone di supporto, apprettatura, preparazione, strati di pellicola pittorica. Solo nel dipinto *Palazzo pretorio* è presente l'imprimitura.

Dalle analisi è risultato che l'apprettatura è a base di colla animale e che la preparazione si compone prevalentemente di bianco di piombo a volte addizionato con barite naturale carbonato di calcio e silicati (*Palazzo pretorio*) o con terre verdi (*Ultima occhiata*). Solo in un'unica opera la preparazione è a gesso e colla (*Ritratto di Guglielmo Ciardi*).

I bianchi più utilizzati sono il bianco di piombo con bianco di bario come riempitivo e il bianco di zinco nelle opere *Palazzo Pretorio*, *Ritratto di Guglielmo Ciardi* e *A letto*. Utilizza diversi gialli sia tradizionali terre, lacche, ocre gialla, giallo di piombo e stagno che di nuova introduzione come giallo di zinco (*Palazzo Pretorio*) e giallo di Napoli (*A letto*). Tra i rossi si trovano terra ed ocre rossa in tutti i dipinti, il vermiglione (ad eccezione di *L'ultima occhiata*) lacca di garanza (ad eccezione del dipinto *Palazzo Pretorio*).

In tutti i dipinti è stato riscontrato, blu oltremare, il blu cobalto (tranne in *Ritratto di Guglielmo Ciardi*), il blu di Prussia (tranne in *L'ultima occhiata*)

Nell'opera *Palazzo pretorio* sono riscontrati i verdi cobalto e di smeraldo. Nei dipinti realizzati successivamente si trovano verde di cromo in *Ritratto di Guglielmo Ciardi*, e *Ultima occhiata* (in quest'ultimo è stata riscontrata pure della terra verde) e verde smeraldo malachite e terra verde nell'opera *A letto*.

Tra i bruni e neri si trovano pigmenti tradizionali terre brune, ocre, nero di origine vegetale (nero carbone e nero fumo) e di origine animale (nero d'avorio e d'ossa).

Il legante, di natura oleosa è presente in tutti i dipinti. La presenza di saponi metallici indicano l'alterazione del legante ad opera di pigmenti contenenti piombo e zinco. Non è stata esclusa la presenza di stearato di zinco, come conservante per i colori ad olio in tubetti.

Di seguito riporto i risultati della sola opera datata 1865, periodo coevo all'attività del Caffi. In tutti gli strati è stato riscontrato il legante oleoso.

Tab. riassunto dei pigmenti e additivi riscontrati delle analisi analitiche invasive Palazzo pretorio (1865)

| opera | preparazion | bianchi | gialli | rossi | blu | verdi | bruni | neri |
|-------|-------------|---------|--------|-------|-----|-------|-------|------|
|-------|-------------|---------|--------|-------|-----|-------|-------|------|

| | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| | e | | | | | | | |
| Palazzo Pretorio (1865) | bianco di piombo con barite naturale e carbonato di calcio, silicati (additivi) | bianco di piombo con barite naturale (additivo), bianco di zinco, carbonato di calcio. | giallo di cromo; giallo zinco; giallo piombo stagno, lacca; naturali ocra gialla | vermiglio ne | blu cobalto; blu di Prussia; lapislazzuli artificiale. | verde cobalto; verde smeraldo; terra verde. | terra d'ombra, terre naturali, ocre | nero carbone; nero fumo; nero d'ossa. |

Tab riassunto delle tecniche invasive e non invasive utilizzate per lo studio di pittori del 1800 coevi a Ippolito Caffi

| ANALISI INVASIVE TRA IL 1830-1866 | | |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| ANALISI | OPERA-ANNO DI REALIZZAZIONE | AUTORE |
| SEM-EDS | <i>Autoritratto incompiuto</i> , Museo Civico, Udine 1840 ca | ODORICO POLITI (1765-1846) |
| | <i>Ritratto di Giuseppina Hozknecht</i> , 1830 circa | GIUSEPPE TOMINZ (1790-1866) |
| | <i>Imelda e Bonifacio</i> Trieste, Museo Revoltella) 1835 | GIOVANNI PAGLIARINI (1809-1878) |
| | <i>Alcibiade fra le etere</i> (olio su tela, 85x111 cm, Trieste, Museo Revoltella) 1838 | CORSOE DUSI (1808-1859) |
| | <i>L'incoronazione di Gioas</i> | FRANCESCO HAYEZ (1791-1882) |

| | | |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| | (olio su tela, 83x105 cm, Trieste, Museo Revoltella) 1840 | |
| SEM-EDS, Raman | <i>10 opere presso Collezioni dell'Accademia di Brera:</i> <i>Laocoonte, 1812</i> <i>Congiura dei Lampugnani, 1826-1829</i> I consoli milanesi lacerano il decreto di Barbarossa, 1834; Sant'Ambrogio ricusa l'entrata nel Tempio a Teodosio, 1834; <i>Rebecca al pozzo, 1848</i> Nudo di donna sdraiata, 1860; <i>Bianca Cappello abbandona la casa del padre, 1870</i> Giulio Cesare in Senato, 1870; <i>Autoritratto, 1872</i> Autoritratto, 1879 | |
| | <i>Autoritratto incompiuto, Udine</i> Civici Musei 1840 circa | ODORICO POLITI (1765-1846) |
| | <i>Festa notturna a Venezia</i> (olio su tela, 66,5x101,5 cm Trieste, Museo Revoltella) 1841 | |
| | <i>Festa notturna davanti alla piazzetta San Marco/ Festa notturna a Venezia in onore degli arciduchi Massimiliano e Carlotta</i> (olio su tela, 97x165 cm, Trieste, Museo Storico del Castello di Miramare) 1857 | IPPOLITO CAFFI (1809-1866) |

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| MO, FEG-ESEM-EDS, μ FT-IR | <p><i>Autoritratto</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti 1854</p> | GIOVANNI FATTORI (1825-1908) |
| <p><i>La cugina Argia</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti 1861</p> | | |
| <p><i>Buoi al carro</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, 1867</p> | | |
| <p><i>Carica di cavalleria</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, 1873</p> | | |
| <p><i>Lo Staffato</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, 1880</p> | | |
| <p><i>Libeccciata</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, 1880-1885</p> | | |
| <p><i>Il salto delle Pecore</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, ca 1887</p> | | |
| <p><i>Maremma Toscana</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, 1885-86</p> | | |
| <p><i>Ritratto della seconda Moglie</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, 1889</p> | | |
| <p><i>Alt</i>, Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, 1893</p> | | |
| | <p><i>Leopoldo I d'Asburgo visita il convento francescano di Grignano</i> (olio su tela, 126x123 cm, Trieste, Museo Storico del Castello di Miramare) 1857</p> | CESARE DELL'ACQUA (1821-1905) |
| | <p><i>Massimiliano riceve la delegazione messicana che gli offre la corona del Messico</i> (1864,</p> | |

| | | |
|--|------------------------------------------------------------------------------------|--|
| | olio su tela, 125x182 cm, Trieste, Museo Storico del Castello di Miramare) 1864 | |
|--|------------------------------------------------------------------------------------|--|

| ANALISI NON INVASIVE TRA IL 1830-1866 | | |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| ANALISI | OPERA-ANNO DI REALIZZAZIONE | AUTORE |
| Riflettografia IR | <i>Autoritratto incompiuto</i> , Museo Civico, Udine 1840 ca | ODORICO POLITI (1765-1846) |
| Riflettografia IR | <i>La morte di Priamo</i> , collezione Corsini, Firenze | PIETO BENVENUTI (1769-1844) |
| Riflettografia IR | <i>Ritratto di Giuseppina Hozknecht</i> , Trieste, Museo Revoltella 1830 circa | GIUSEPPE TOMINZ (1790-1866) |
| Riflettografia IR | <i>La famiglia De Brucker</i> , Trieste, Museo Revoltella 1830-32 | |
| Riflettografia IR | <i>Autoritratto</i> , Museo Revoltella, Trieste, 1840 | |
| Riflettografia IR | <i>Autoritratto incompiuto</i> , Udine Civici Musei 1840 circa | ODORICO POLITI (1765-1846) |
| Riflettografia IR | <i>Sansone e il Leone</i> , Galleria d'arte moderna di Palazzo Pitti 1842 <i>Autoritratto con gli amici</i> (museo Poldi Pezzoli, Milano) 1827 | FRANCESCO HAYEZ (1791-1882) |
| Riflettografia IR [45] | <i>Alcibiade fra le etere</i> (olio su tela, 85x111 cm, Museo Revoltella, Trieste) 1838 | CORSOE DUSI (1808-1859) |
| Documentazione fotografica in luce radente; | <i>Il mattino</i> , (olio su carta applicata su cartone) Galleria d'Arte di | ANTONIO FONTANESI (1818-1882) [54] |

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| <p>Documentazione fotografica in luce UV;</p> <p>Riflettografie ad infrarosso (IR);</p> <p>Infrarosso falso colore;</p> <p>Riprese radiografiche in aree selezionate;</p> <p>6 Misurazioni in Fluorescenza X (XRF)</p> | <p>Torino</p> <p>1855</p> | |
| <p>Documentazione fotografica in luce radente;</p> <p>Esame in transilluminazione;</p> <p>Documentazione fotografica in luce UV;</p> <p>Riflettografie ad infrarosso (IR);</p> <p>Infrarosso falso colore;</p> <p>Riprese radiografiche in aree selezionate;</p> <p>13 Misurazioni in Fluorescenza X (XRF)</p> | <p><i>Le nubi</i></p> <p>Galleria d'Arte di Torino</p> <p>1860-61</p> | |
| <p>Documentazione fotografica in luce radente;</p> <p>Esame in transilluminazione;</p> <p>Documentazione fotografica in luce UV;</p> <p>Riflettografie ad infrarosso (IR);</p> <p>Infrarosso falso colore;</p> <p>Riprese radiografiche in aree selezionate;</p> <p>13 Misurazioni in Fluorescenza X (XRF)</p> | <p><i>La quiete</i></p> <p>Galleria d'Arte di Torino</p> <p>1880</p> | |
| <p>Riflettografia IR [45]</p> | <p><i>La proclamazione del porto franco di Trieste</i>, Museo</p> | <p>CESARE DELL'ACQUA (1821-1905)</p> |

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| | Revoltella, Trieste,)), 1855 | |
| Analisi riflettografiche | <i>Autoritratto</i> , Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti 1854 | GIOVANNI FATTORI (1825-1908) |
| | <i>La cugina Argia</i> , Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti 1861 | |
| Radiografia, acquisizione digitale ad infrarossi in falso colore | <i>La rotonda dei Bagni Palmieri</i> , Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti 1866 | |
| FORS nell' ultravioletto, visibile, e vicino infrarosso (UV-VIS-NIR); IS Scanner iperspettrale | Circa trenta opere della Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti, Firenze, <i>Autoritratto</i> , 1854; <i>La rotonda dei Bagni Palmieri</i> , Galleria d'Arte Moderna a Palazzo Pitti 1866; <i>Lo staffato</i> 1880; <i>Libeccciata</i> 1880-1885; <i>Maremma toscana</i> 1885-86; <i>Riposo (Barrocci Romani)</i> 1887; <i>Il salto delle pecore</i> 1887; | |
| Spettrofotometria colorimetrica | <i>Ripa Grande</i> , Galleria Nazionale d'Arte Moderna e Contemporanea di Roma, olio su tela o cartoncino, (1848) | NINO COSTA [55] |
| | <i>Donne che imbarcano legna al Porto di Anzio</i> , Galleria Nazionale d'Arte Moderna e Contemporanea di Roma, olio su | |

| | | |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| | tela, (1852) | |
| | <i>Verso Ardea</i> , Galleria Nazionale d'Arte Moderna e Contemporanea di Roma, olio su tavoletta lignea, (1855) | |

1.1.1.1 RIASSUNTO DEI RISULTATI RIPORTATI

Quel che risulta dalle analisi sopra riportate è l'utilizzo da parte dei pittori di **supporti** lignei, cartoncini pressati, o principalmente della tela preparata di produzione molto probabilmente industriale (salvo rare eccezioni). È il caso di *Autoritratto col fratello Francesco* in cui sembra che l'apprettatura della tela e la preparazione del dipinto sia stata realizzata dallo stesso Tominz . Da quanto scrive Francesco Hayez nelle sue *Memorie* ha preparato personalmente la tela *Morte di Abradate* (Milano, Cassa di Risparmio delle Province Lombarde, 1813) [44]. Lo studio della morfologia della preparazione di un altro dipinto dello stesso pittore *I consoli milanesi lacerano il decreto di Barbarossa* (1834) di Hayez mette in evidenza invece una modalità di applicazione seriale con rulli anziché a mano come veniva realizzato in passato [49]. A conferma di quanto detto è la composizione della maggior parte delle preparazioni a base di bianco di piombo, calcite, barite, a volte leggermente pigmentate con delle ocre o terre rosse e nero d'avorio. L'uso di barite, calcite e biacca, composizione tipica della *cèruse d'Allemagne*, nelle preparazioni riscontrate in alcune opere di Francesco Hayez e Giuseppe Tominz fanno supporre che nel regno Lombardo Veneto sotto il governo viennese, questo tipo di prodotto venisse commercializzato prima che in Francia [118]. Cinque pittori su quindici che sono stati esaminati hanno utilizzato la preparazione a base di gesso, Pagliarini, Francesco Hayez, Antonio Rotta, Odorico Politi, e Federico Zandomeneghi. Comunque tutti gli autori realizzano i propri dipinti su preparazioni chiare.

La predilezione a questo tipo di **preparazione** è confermata dall'osservazione di alcune stratigrafie dei dipinti di Tominz e Hayez nelle quali è visibile uno strato aranciato o rossastro poi coperto da più strati chiari. Probabilmente alcuni rivenditori, legati ancora ad un gusto tardo Settecentesco, preparavano delle tele con preparazioni scure che non rispecchiavano i gusti dei pittori coevi .

La maggior parte dei pittori preferiscono improntare sulla preparazione un **disegno** sommario realizzato con gessetto nero o lapis (Odorico Politi, Cosroe Dusi, Antonio Fontanesi, Domenico Morelli), o il pennello (come ad esempio avviene per Antonio Rotta, Cesare dell'Acqua, Odorico Politi) alternando tratti a mano libera con tratti eseguiti con righello, squadra e/o compasso (Francesco Hayez in *L'incoronazione di Gioas*) per la realizzazione della quadrettatura (Francesco Hayez, Antonio Rotta) o delle linee di costruzione della prospettiva degli edifici (Francesco Hayez, Cosroe Dusi). Solo Pietro Benvenuti esegue un disegno dettagliato. Gli unici dipinti che non sembrano presentare il disegno preparatorio sono quelli realizzati da Tominz e Pagliarini e l'opera

Donna Oziosa di Rotta. È stato ipotizzata comunque la presenza di un disegno preparatorio ma realizzato con strumenti trasparenti all'infrarosso.

Alcuni pittori prediligono una **pittura** costituita da molte stesure sovrapposte date dalla mescolanza di molti pigmenti per la realizzazione di singole campiture, come è stato riscontrato in alcuni dipinti di Federico Zandomeneghi (*Il palazzo pretorio*, *L'ultima occhiata*) Giovanni Pagliarini di Giuseppe Tominz che arriva a realizzare ben undici strati nel dipinto *Ritratto Femminile*, stile opposto di Antonio Rotta che predilige una pittura più semplice composta da poche stesure ma comunque ottenuta dalla mescolanza di molti pigmenti.

Per quanto riguarda i **pigmenti**, i bianchi più utilizzati sono il bianco di piombo, comune a tutti i pittori e il bianco di zinco (pigmento utilizzato regolarmente dal 1830) che compare in alcune opere come quelle del Fattori, Pagliarini, Zandomeneghi, Tominz. Il pigmento giallo più frequente oltre all'ocra gialla è il giallo di Napoli, il giallo di cromo (introdotto come pigmento nel mondo dell'arte nel 1804), lacche gialle (ne fa uso Tominz e Zandomeneghi) e solo nelle tecniche esecutive di Wilhelm Richter (*Ritratto equestre* 1852) e di Fattori è stato riscontrato il giallo di cadmio ma per quest'ultimo nei dipinti successivi al 1873. Unicamente nell'opera *Il Palazzo pretorio* di Federico Zandomeneghi è stato riscontrato il giallo di zinco e giallo di piombo e stagno come il giallo di stronzio nel dipinto di Wilhelm Richter *Ritratto equestre*. Nell'opera del 1812 di Pietro Benvenuti *La morte di Priamo* è stato riscontrato del massicot o litargirio. Tra i pigmenti blu si trova spesso il blu di Prussia e il blu di cobalto. Il primo è stato riscontrato in un'opera di Cosroe Dusi del 1838 (*Arcibiade fra le etere*) assorbito in particelle di Allume e nel dipinto *Maremma Toscana* di Fattori del 1885-86, assorbito su particelle di allumina. Il blu oltremare nella formulazione artificiale è stato riscontrato sulle opere di Giovanni Fattori e Zandomeneghi (*Il Palazzo pretorio*). Solamente Antonio Rotta utilizza una lacca azzurra stabilizzata con silice e Pietro Benvenuti il lapislazzuli. Le tonalità verdi invece sono ottenute dall'utilizzo di Verde di Scheele (Antonio Fontanesi), verde cromo, terra verde, verde di cobalto (Antonio Fontanesi e Giovanni Fattori) lacche verdi (Giuseppe Tominz), verde smeraldo (Giovanni Fattori e Zandomeneghi) e dalla mescolanza di giallo di cromo o giallo di cadmio (nelle opere del Fattori) con il blu di Prussia. Wilhelm Richter è l'unico artista che mescola al giallo cromo il blu di cobalto (scoperto nel 1802 da Thénard e diffuso in Europa dal 1840) mentre Pagliarini nel dipinto *La famiglia dell'ingegnere Lavagnolo* (1850 circa) unisce il blu di Prussia al giallo di Napoli. I rossi più frequenti sono le terre rosse, il cinabro, le lacche di Robbia supportate da allume in *La famiglia dell'ingegner Lavagnolo* di Giovanni Pagliarini e cocciniglia stabilizzate da allumina (opera di Tominz *Autoritratto col fratello*

Francesco, 1812-1815), orpimento e il minio. Tra i colori bruni e neri sono stati riscontrati la terre d'ombra e nero d'ossa, nero di carbone.

Sperimentazioni o **copresenza di più tecniche pittoriche** sono state riscontrate solo su tre dipinti, *I vespri Siciliani* di Hayez in cui il legante è risultato una mescolanza di cera ed olio, l'opera *Autoritratto con il Fratello Francesco* di Tominz e *l'Assunta* del Morelli. In questi due ultimi dipinti citati sono state riscontrate delle velature a tempera su stesure realizzate con la tecnica ad olio. Tutti i dipinti presentano un legante oleoso. In *La morte di Priamo* di Pietro Benvenuti è stato utilizzato dell'olio di semi di lino come strato di chiusura fra la preparazione e la pellicola pittorica.

1.1.2 ANALISI CONDOTTE SULLE OPERE DI IPPOLITO CAFFI (1809-1866)

- Nella campagna analitica effettuata nel 2006-2007 [46][60], Giuseppina Perusini, Maria Clelia Galassi e Alessandro Princivale hanno indagato due dipinti del pittore bellunese *Festa notturna a Venezia* (1841) conservato nel Museo Storico del Castello di Miramare e *Festa notturna a Venezia in onore degli arciduchi Massimiliano e Carlotta* (1857) conservato presso il Museo Revoltella.

I campioni prelevati sono stati inglobati in resina per:

- l'osservazione al microscopio ottico in luce bianca e luce UV della stratigrafia;
 - l'analisi con microsonda EDS degli strati per l'individuazione dei pigmenti e cariche;
 - l'analisi tramite spot-test per l'identificazione dei leganti;
- Durante il corso di *Tecniche di indagine non invasive* tenuto dal Professore Paolo Spezzani nel corso di laurea magistrale in Scienze chimiche per la conservazione ed il restauro sono state eseguite delle indagini riflettografiche su un'opera conservata al Museo di Arte Moderna Ca' Pesaro, *Cairo Palazzo del Pascià* (1844)

L'indagine condotta su due dipinti realizzati con una distanza di 16 anni denotano l'uso di due preparazioni distinte ed una tavolozza tradizionale alla quale però si aggiunge una novità del XIX sec. Il prelievo è stato condotto in entrambi i dipinti in un'area caratterizzante il cielo notturno.

Nel dipinto del 1841 è presente una preparazione di gesso con impurezze di silicati applicata su una tela relativamente sottile. A seguire lo strato pittorico, costituito da bianco di zinco, (pigmento

in uso soprattutto dal 1830), mescolato con nero d'ossa, nero carbone, terra di Siena bruciata e piccole percentuali di gesso e barite.

La festa notturna a Venezia realizzata nel 1857 invece presenta una preparazione a base di bianco di piombo mescolato con particelle di nero d'ossa e ocra rossa. La stesura pittorica è costituita dai medesimi pigmenti del precedente strato con una maggiore percentuale di nero d'ossa. La presenza di uno strato di una vernice oleosa è riconducibile ad un intervento di restauro (riverniciatura) del 1862 ad opera di Bernhard Fiedler, pittore e restauratore [60].

Dalle indagini riflettografiche è visibile l'utilizzo della quadrettatura e l'esecuzione di alcuni edifici con strumenti per il disegno (righello o squadra) oppure a schizzo. Realizza il tracciato grafico (sommario) con uno strumento sottile e scuro (probabile lapis).

1.1.3 FONTI PER LA RICERCA

I risultati delle ricerche fino ad ora esposti possono essere corroborati dallo **studio di fonti scritte coeve** al periodo d'interesse. Sono state considerate fonti italiane ma pure straniere in quanto Ippolito Caffi ha viaggiato molto, raggiungendo l'Egitto, la Turchia, la Grecia [138], Spagna, Francia ed Inghilterra in occasione delle Esposizioni Universali di Parigi e Londra recandosi dapprima nella capitale inglese nel 1851 e poi a Parigi soggiornando per un anno tra il 1854 e 1855 per prepararsi all'evento.

Considerando la presenza di trattati Italiani del 1800 che descrivono i materiali per l'arte, troviamo il romano Lorenzo Marcucci aggiornato sulla formulazione chimica del nuovo pigmento giallo, il giallo di cromo, il quale, scoperto nel 1797 dal chimico francese Louis Nicolas Vaquelin, sembra, per alcuni studiosi, essere stato commercializzato dal 1818. Assieme a questo pigmento compaiono nella prima edizione del suo trattato *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e sul modo di procurarsi gli artefatti, gli smalti e le vernici* del 1816 [124], altri colori di nuova introduzione come il bianco di zinco inventato dal chimico Guyton de Moreveau nel 1782 e utilizzato soprattutto dal 1830, l'azzurro di cobalto prodotto nel 1802 da chimico Thénard, il verde cobalto commercializzato dal 1835 [65] e il verde di Scheel sintetizzato nel 1775 ma commercializzato in Inghilterra nel 1812. Nel trattato viene descritta la produzione di questi pigmenti oltre ai colori tradizionali per la pittura. Nell'edizione del 1833 [125] dello stesso libro, non compare la formulazione dell'oltremare artificiale ideato da Jean Baptiste Guimet e da

Christian Gmelin nel 1826 e nemmeno la descrizione del giallo di cadmio. Il potere colorante del cadmio è stato scoperto nel 1817 dal professore Stromeyer di Gottinga. Il medico e professore dell'Università di Padova Giordano Melandri Contessi nel suo *Trattato elementare di chimica Generale e Particolare teorica e pratica del 1826* [122], descrivendo il procedimento per ricavare il cadmio, menziona la formazione di un precipitato giallo di solfuro di cadmio. Nello stesso capitolo dedicato al cadmio riporta che per confermare la "suscettibilità" del giallo di cadmio ha donato una porzione del pigmento al pittore Giovanni De Min perché lo sperimentasse sia a fresco che ad olio. Demin soddisfatto scrive una lettera al Contessi, il quale ne riporta una piccola parte nel suo trattato. Descrivendo le buone qualità del pigmento De Min mostra, a detta del Contessi, "il desiderio che un tal colore divenga abbastanza comune per poter essere impiegato nella magica arte della pittura". Successivamente nel 1830 Mérimée, nel trattato *De la peinture à l'huile* [123], descrive il giallo di cadmio e dichiara che non è conosciuto come il pigmento può reagire se mescolato con il bianco di piombo. Nel trattato precedentemente menzionato del 1826, è presente una parte della lettera di Demin nella quale scrive "punto non soffre al contatto ad unione con la biacca, anzi accresca la propria vaghezza".

In ambito veneziano Bonajuto Del Vecchio, scrive nel 1842 *Sul modo di dipingere, di dorare, di verniciare, di stuccare e di tingere* [126], dove ripropone quanto già detto da Lorenzo Marcucci.

Nel Traité complet de la peinture, di M. Paillot De Montabert (1829-1851) [136] compare il blu oltremare artificiale ma non viene menzionato il giallo di cadmio.

Oltre ai trattati, importanti sono pure i **cataloghi delle ditte produttrici di colori e utensili** per la pittura che forniscono composizione e prezzi dei colori in vendita nel XIX sec. Utili sono anche i documenti riguardanti le attività dei negozi italiani che nella prima metà del 1800 vendevano prodotti per l'arte. Un esempio è l'inventario della bottega di colori di Angelo Mattei a Roma dove è riportato che nel 1847 il negozio era fornito di pigmenti in polvere, in pezzi o conservati in vesciche di maiale. Non vengono citati quindi i contenitori di colore spremibili ovvero i tubetti che diffondono in Inghilterra dal 1841 e in Francia dal 1859. Dalla ditta di Giuseppe Antonio Habnit, a Trieste, viene emessa una fattura, il 30 aprile 1859, nella quale si attesta il pagamento di articoli da cancelleria e oggetti di belle arti [64]. Si tratta di materiali per l'arte acquistati da Massimiliano d'Asburgo e Carlotta del Belgio tra i quali sono presenti tubetti di colore, tubi vuoti e vesciche. Giuseppe Antonio Habnit possedeva sia la sede a Trieste che una sede a Venezia e in quest'ultima sono presenti dei colori di provenienza inglese, colori Newman, (in tubetto??) confermati dall'acquisto di Carlotta nel 24 agosto 1857 [42]. Sempre nel 1857 si apprende da Pietro Selvatico

che i pittori veneziani tengono ancora i colori in vescica. Importanti sono pure le lettere di scambio scritte dagli artisti come per esempio la lettera del 1863 che Giovanni Fattori scrive al committente della tela *Battaglia di Magenta* in cui dichiara di aver applicato al dipinto la chiara d'uovo come vernice provvisoria [51]. Anche Nino Costa scrive ad un' artista Emily Russel Barington, la quale chiedeva alcune delucidazioni sulla prassi esecutiva di un dipinto adottata dallo stesso pittore e dall' amico Frederic Leighton. Qui lo stesso pittore dichiara di utilizzare *ombra bruciata, rosso, cobalto e bianco di piombo* per lavorare *alla modellazione a al chiaro scuro*. E sempre nello stesso scritto consiglia alla collega di prendere come supporto o *una tela bianca o una tavola non assorbente (si usava per piccoli studi il fondo delle scatole in cui venivano importati i sigari Avana e che sono fatti di legno di Cedro)* [55]. Da qui la probabile influenza di Nino Costa nel dipingere di Fattori su tali supporti. Sempre di Costa è la descrizione della genesi del dipinto *Donne che imbarcano legna al porto di Anzio*: egli afferma di eseguire un *"bozzetto d'impressione il più rapidamente possibile; e poi, fare dal vero studi dei particolari"*. Portando poi questi disegni in studio poteva *"finalmente abbozzare il quadro"* [55]. Di conseguenza pure le annotazioni dei pittori stessi sono importanti per ricavare delle informazioni inerenti alla loro tecnica pittorica. Nelle *Memorie di Francesco Hayez* però sembra non esser scritto molto sui leganti o pigmenti utilizzati dallo stesso [44].

1.2 I DIPINTI DI IPPOLITO CAFFI AL MUSEO DI ARTE MODERNA CA' PESARO

Protagonista di questo studio è Ippolito Caffi pittore attivo nella prima metà del 1800. Nato a Belluno nel 1809 a dodici anni comincia a coltivare la propria inclinazione artistica prima dal professore bellunese Antonio Federici e successivamente da Antonio Tessari. Ospitato dal cugino pittore Pietro Paoletti a Padova, ha la possibilità di conoscere Giovanni Demin professore dell'Accademia di Venezia nella quale comincerà il suo percorso nel 1827 fino al 1830. Qui segue il corso di prospettiva di Tranquillo Orsi.

Nel 1832, dopo l'esecuzione della via Crucis per la chiesa di Caerano San Marco [132], si reca a Roma [139] ed è durante questo soggiorno che oltre a perfezionare la sua tecnica comprende la sua predilezione allo studio di scorci e vedute. Nel 1835 scriverà pure un trattato di prospettiva *Lezioni di prospettiva pratica* del quale realizza altre due edizioni [130].

Tra il 1837 e il 1843 Caffi si sposta in tutta Italia, Venezia, Roma dove ha il domicilio, partecipa nel 1839 all'Esposizione di Milano con dodici quadri. A Padova decora con quattro vedute la Sala Romana del Caffè Pedrocchi (realizzerà altre opere su supporto murario). A Roma il Caffi ha la possibilità di recarsi al Caffè Greco [121], dove dipinge su muro alcune vedute delle quali rimane solamente la rappresentazione *Ponte di Rialto* e dove entra a contatto con numerosi pittori/fotografi come Giacomo Caneva [140]. Molto simile infatti è l'opera di Caffi *Panorama di Roma da Monte Mario* del 1857 costituita (da tre parti) con la serie fotografica rappresentante la stessa veduta di Caneva realizzata qualche anno prima. Lo stesso si può notare sul dipinto raffigurante *Piazza Novara* del 1853 simile al positivo fotografico del 1850 di Caneva. Non si esclude che Caffi possa aver utilizzato tali immagini come modello. Il pittore scrive della apparecchiatura fotografica in una lettera del 23 gennaio del 1840 all'amico e maestro Antonio Tessari [121]:

“ebbi campo di esaminare quella Machina del Daguerotippo, cioè a dire la scoperta che si fece a Parigi sul modo di ritrarre ogni veduta dal vero colla massima diligenza e sollecitudine. Tanto ne fece chiasso, per bocca di sciocchi questa invenzione, che si determinò assolutamente che i pittori vedutisti sarebbero morti di fame...Come è possibile che con una macchina si possa fare ciò che rarissimi ingegni possono concepire? Se è vero che la grande difficoltà nell'arte è quella di abituare la mano ubbidiente all'intelletto, se è vero che l'anima nell'opera di belle arti non si può mettere che e con rara forza di ingegno o colla esperinza; come è possibile che un meccanismo possa

supplire tutta questa bellezza e difficoltà d'imitare la natura? Io vidi l'opera dell'ingegno parigino, la vidi in azione, ne vidi la veduta ritratta. [...]"

Successivamente il pittore elenca degli aspetti negativi della macchina fotografica [121]. Da quanto si legge quindi Caffi sostiene che la fotografia non può sostituire il dipingere. Nulla toglie però che possa essere utilizzata come ulteriore materiale oltre allo schizzo dal vero per ricordare quanto già osservato in diverse occasioni e in diversi momenti (infatti realizza vedute, confrontabili con le foto di Giacomo Caneva, anche a tre anni di distanza dall'acquisizione del fotografo).

Uno dei tre dipinti indagati è frutto di questa permanenza a Roma, *Scena di carnevale a Roma* datato 1837. È una rappresentazione notturna che ha replicato quarantadue volte dopo il successo del primo dipinto *L'ultima ora di Carnevale a Roma* nota come *Festa dei Moccoletti* presentato all'Accademia di Venezia sempre lo stesso anno.

Fig.Scena di carnevale a Roma,1837, Ippolito Caffi, Deposito Ca' Pesaro quadreria Vega, Porto Marghera, olio su cartoncino intelato su tela, 27x35

Nel 1843 dopo una permanenza di due mesi a Napoli (qui forse conosce i paesaggisti napoletani) salpa per l'Oriente [107]. Il viaggio durato un anno lo ha condotto in Grecia [138], in Turchia, in Egitto, poi in Israele, ad altre località dell'Asia Minore per poi ritornare in Italia. Durante la permanenza in Egitto raggiunge in carovana il Cairo dove realizza il secondo dipinto analizzato in questo studio *Caffè al Cairo*.

Fig.Caffè al Cairo, 1844, Ippolito Caffi, Deposito Ca' Pesaro quadreria Vega, Porto Marghera, olio su cartoncino intelato su tela, 33,5x 27,5

Nel 1846 si reca per la prima volta a Parigi, dove ritornerà nel 1854 dopo aver sperimentato nel 1847 un'ascensione in pallone grazie ad un aeronauta francese [121] e visitato alcune città della Svizzera, Londra (dove partecipa all'Esposizione Universale nel 1851) e alcune città della Spagna. Nella capitale francese prende dimora per un anno tra il 1854 e il 1855 per prepararsi all'Esposizione Universale. In questa occasione dipinge *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre* l'ultima delle tre opere indagate.

Fig. Veduta di Parigi presa dal palazzo del Louvre, 1855, Ippolito Caffi, Deposito Ca' Pesaro quadreria Vega, Porto Marghera, olio su cartoncino intelato su tela, 50x81

Caffi in tutta la sua vita dimostra un alto valore patriottico [142] [143] che lo porta a scontrarsi più volte con il governo austriaco venendo imprigionato in due occasioni (1848 e 1860) ed esiliato da Venezia nel 1849. Realizza dipinti e disegni immortalando avvenimenti delle guerre d'indipendenza come l'insurrezione veneziana del 1848-49, le postazioni delle artiglierie e delle zone di battaglia di Mestre e il bombardamento di Gaeta. Nel 1866 però chiede il di potersi imbarcare sulla nave da guerra "Re d'Italia" dove il 20 luglio nei pressi di Lissa affonda combattendo.

Le tre opere appena presentate, da un'osservazione macroscopica, sembrano in un buono stato di conservazione. Verso la fine degli anni settanta tutti i dipinti del Caffi presenti nel deposito Ca' Pesaro sono stati restaurati dalla ditta Prof. Giuseppe Giovanni Pedrocco di Alda Bertoncetto. L'intervento che ha interessato i dipinti realizzati su cartoncino intelato, comprese quindi le opere di questo studio, ha previsto la sostituzione della tela originale e rifoderatura del supporto, l'incollaggio su una seconda tela o su una sottile garza tipo "cencio della nonna" poi graffettata al telaio e la rimozione della vernice originale con successiva applicazione di una nuovo strato di protezione.

Si suppone che i telai, in questo caso mobili con quattro biette angolari, possano essere originali pur non essendoci documentazione che lo possa confermare. È noto comunque che nel 1800 i telai provvisti di cunei inseriti negli angoli erano un'invenzione relativamente recente [66]. In tutti e tre i telai dei dipinti sono presenti delle indicazioni numeriche probabilmente ad inchiostro e delle etichette in riferimento alla catalogazione del Museo Ca'Pesaro, o di partecipazione a mostre. Quest'ultimo è il caso del dipinto del 1855 dove è documentata l'esposizione ad una mostra sulla pittura del primo Ottocento Italiano. Nella stessa opera è presente un'etichetta con su scritto una frase che riporta il titolo dell'opera, l'anno di esecuzione e la firma scritta di pugno dallo stesso pittore "*Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre 1855. Caffi*" (il fatto che la carta non sembra essere mai stata staccata ci fa pensare che il telaio sia quello originale).

Fig. Indicazioni numerica sui telai dei tre dipinti: a. Scena di Carnevale a Roma; b. Caffè al Cairo; c. Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre; d. particolare dell'incastro dei telai del dipinto Scena di Carnevale a Roma; e. particolare dell'etichetta posta nel telaio del dipinto Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre 1855.

Alcune discrepanze sono state riscontrate fra la realtà, e quanto scritto nelle etichette di catalogazione poste sul telaio dei tre dipinti che vengono definiti come opere ad olio realizzate su tela. Considerando quanto riportato nel catalogo on-line del Museo Ca'Pesaro [70] riguardo alla tecnica esecutiva dell'artista, che per le tre opere in esame sembra rispecchiare quanto osservato in occasione di questo studio, risulta che Ippolito Caffi ha realizzato dipinti su supporti in tela, tavola, cartone e cartoncino intelato. È noto comunque che Caffi ha lavorato anche su muro. A Padova decora la Sala Romana del Caffè Pedrocchi con quattro dipinti a secco, tempera ripassata con olio, nel 1845 a Padova realizza due affreschi a Casa Prodocimi, a Treviso compie la decorazione del palazzo Spineda, nel 1845-1848 dipinge gli affreschi a villa Miari a Sedico, nel 1858 realizza tre affreschi nella sua abitazione veneziana detta casa del Selvadego [135]. Qui sembra che le pitture siano state realizzate con una tecnica di invenzione dello stesso pittore una tempera grassa su intonaco ben asciutto e levigato con colori provenienti dalla Germania [68]. Nel 1863 decora con sette affreschi una casa veneziana e nel 1865 dipinge ad affresco le pareti di un tempietto da lui progettato nella villa Marini Missana a Carpenedo.

Dallo stesso catalogo, menzionato precedentemente, sembrerebbe che Caffi prediligesse il supporto in cartoncino da fissare poi su tela, probabilmente per la facilità di trasporto dello stesso durante i suoi viaggi. I formati più adoperati rientrano tra 25 cm X 50 cm ma non sembrano rispecchiare una misura standard in quanto risultano tutti diversi. Il supporto più piccolo e il più grande sono rispettivamente di 18,5X14,4 e 58X87,5.

Il cartoncino, ottenuto da diversi strati di carta pressata, viene introdotto in Inghilterra verso la fine del XVIII secolo e divulgato in Francia a partire dall'inizio dell'Ottocento, periodo in cui si riscontra la presenza di questo supporto pure in area veneta [44]. Era disponibile in diversi formati o spessori nelle principali ditte produttrici Winsor & Newton e Bourgeois Ainè. I cartoni intelati invece erano più costosi. Il cartoncino intelato era solitamente preparato e pretrattato ovvero veniva steso uno strato di preincollaggio seguito poi da uno o più strati di preparazione [66]. Quest'ultima però era stesa direttamente sulla tela, Caffi invece non dipinge sulla tela ma sul cartoncino. Questo supporto apparentemente utilizzato al rovescio è stato riscontrato pure su alcune opere di paesaggisti napoletani come quelli appartenenti alla prima generazione della Scuola di Posillipo (tra il 1820-1845) o come Teodoro Duclère, Raffaele Carelli o l'olandese Anton Sminck Pitloo che entrato nel 1824 all'Accademia di Napoli come maestro di paesaggio introduce l'uso del supporto di carta per l'esecuzione di studi dal vero della natura all'aperto. Molti sono pure i dipinti di Gonzalvo Carelli (1818-1900) con tale supporto e Giacinto Gigante la cui

produzione ad olio su cartoncino può essere collocata tra il 1830-1840. Un aspetto comune a tutti è l'esecuzione del dipinto su carta che successivamente viene applicata su tela e telaio [67][120]. Questo supporto era diventato importante non solo per lo schizzo ma pure per la realizzazione di opere finite. Questa tecnica è adottata dai pittori francesi, della prima metà dell'Ottocento, ambiente in cui studia Plitoo. Sarà lui infatti, come precedentemente accennato, a tramandare il metodo agli allievi napoletani dagli anni venti del XIX secolo. La prima opera di Ippolito Caffi, *Trinità dei Monti Roma*, con tale supporto, riscontrabile nel catalogo del Museo d'Arte Moderna Ca' Pesaro è datata 1834 periodo in cui il pittore è a Roma (da due anni, arriva nella capitale il 16 gennaio del 1832). Probabilmente acquisisce la tecnica in questa occasione (si reca la prima volta a Napoli nel 1843). Luisa Martorelli Direttore Storico dell'Arte presso la Soprintendenza al Polo Museale Napoletano in *Gonzalvo Carelli e alcune considerazioni sulla tecnica delle arte intelate, in vedute napoletane dell'Ottocento* [120], definisce la data di esecuzione 1856 del dipinto *Ruderi di una chiesa in una grotta* conservato al museo di San Martino a Napoli, "una datazione tarda per la tecnica della carta intelata che non trova riscontri tra altri dipinti di collezione pubblica e privata finora conosciuti. Dà lì a qualche anno sarà obsoleto quel procedimento preparatorio di dipingere la pittura la pittura di paesaggio su carta [...]" (riferendosi molto probabilmente all'ambiente napoletano e dintorni e alla nascita della Scuola di Resina nata il decennio successivo dove i pittori per la realizzazione delle opere non eseguivano più lo schizzo ma il paesaggio direttamente sulla tela). Ippolito Caffi continuerà ad utilizzare questo supporto fino al 1865 (ad un anno dalla sua morte) con *Molo e riva degli schiavoni Venezia – Panorama* (Museo d'Arte Moderna Ca' Pesaro). A parere della restauratrice che ha potuto osservare il supporto originale delle opere del Caffi, la tela era stata applicata con colla morbida di farina probabilmente dal pittore.

Per quanto riguarda l'esecuzione dei dipinti, ancora nei primi decenni del XIX secolo erano presenti in commercio pennelli con sezione rotonda a punta sottile o più grossa. Per i primi Bonajuto Del Vecchio scrive nel suo trattato del 1842 *Sul modo di dipingere, di dorare, di verniciare, di stuccare e di tingere* che si possono realizzare con peli di tasso, di martora, puzzolo [puzzola], capretto, varo [vaio]. Questi peli venivano inseriti nello stelo di penne d'oca, gallina od altri uccelli. Per i pennelli grandi e grossi lo stesso Del Vecchio descrive l'utilizzo di setola di cinghiale da sola o insieme a quelle di porco comune. Queste venivano legate con filo all'asta del pennello.

Fig.n a. Particolare con sistema di misura di una ringhiera dipinta nell'opera *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre* (1855); b. Pennello su penna d'oca con peli di vaio probabilmente utilizzato per la realizzazione della ringhiera;

A questi pennelli di fattura tradizionale nel 1849 nel catalogo della Winsor & Newton risultano pure pennelli con ghiera di stagno che appiattisce le setole e le salda all'asta in legno di cedro lucidato [69]. I pennelli piatti erano in commercio in Francia dal 1826 ma solo per formati molto grandi [66]. Nel dipinto *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre*, osservando il ductus della pennellata delle nuvole bianche nel cielo, sembrerebbe ottenuto da un pennello di forma piatta di recente introduzione, non visibile negli altri dipinti analizzati e di precedente esecuzione.

Fig. a. Particolare del ductus della pennellata materica delle nuvole presenti nel dipinto *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre* (1855); b. Catalogo della Winsor & Newton del 1849 [71] con raffigurato un pennello piatto con ghiera di stagno probabilmente utilizzato per la realizzazione delle nuvole;

Le vedute realizzate non si limitano ad una descrizione particolareggiata delle località raffurate ma mostrano esattamente come il pittore vedeva la scena. Caffi coglie momenti di vita quotidiana come una festa di carnevale per le vie di Roma alla sera, ambientazione notturna che contraddistingue l'artista dai pittori coevi, o una passeggiata per le strade del Cairo o la ripresa quasi fotografica di Parigi che sembra avere la città come protagonista e invece coglie un signore che annaffia il prato, dame a passeggio, carrozze per strada o guardie di ronda. Anche la nitidezza del disegno nei soggetti in primo piano che via via con la profondità prospettica si sfuma con pennellate più libere simula il limite della vista nel mettere a fuoco particolari lontani. È una pittura che contrappone esecuzioni a pennello che seguono lo schema della prospettiva, come i vedutisti settecenteschi [132], con i tocchi veloci di colore che sintetizzano ma allo stesso tempo delineano edifici o figure umane come la pittura di macchia che contraddistinguerà soprattutto la generazione successiva. Questa abilità della sintesi è frutto dei tanti studi dal vero che Caffi effettuava durante i suoi viaggi riportando su carta in matita, molto spesso accompagnata dall'acquerello, paesaggi, figure umane maschili e femminili, vegetazioni. Questi appunti venivano poi usati per ricreare su tela, su cartoncini intelati o su muro, situazioni e luoghi da lui osservati [141]. Si differenzia per esempio da Francesco Hayez che realizzava tanti bozzetti per lo studio specifico dell'opera da realizzare come nel caso dell'opera *Sansone e il Leone* (Galleria d'arte moderna di Palazzo Pitti, 1842) per la quale il pittore aveva realizzato diversi bozzetti.

Fig Confronto fra alcuni schizzi (conservati al Museo Correr) eseguiti dal pittore durante il suo viaggio in Oriente (1843-1844) (immagini ricavate dal catalogo della mostra: *Ippolito Caffi. Viaggio in Oriente 1843-1844* [107]) a sinistra e alcuni particolari del dipinto *Caffè al Cairo* (1844), a destra; a. particolare del dipinto *Caffè al Cairo*; b. *Costume arabo* Matita e acquerello su carta beige, 37x270mm, Venezia, Museo Correr, Inv. 5981/4/III (a sinistra), uomo di spalle in primo piano sull'angolo in basso a destra del dipinto (a destra); c. particolare di *Memorie di costumi arabi* Matita e acquerello su carta beige, 295x467mm, Venezia, Museo Correr, Inv. 5981/24/III (a sinistra), donna con vaso sulla testa in basso a destra del dipinto (a destra); d. *Costume del Cairo* Matita e acquerello su carta beige, 308x233mm, Venezia, Museo Correr, Inv. 5981/31/III (a sinistra), uomo di spalle in secondo piano in basso a sinistra del dipinto (a destra); e. particolare di *Asia Minore* dall'album di viaggio, Venezia, Museo Correr, Inv. 5976/55 bis/III (a sinistra), gruppo di uomini in piedi sul gradino in basso a sinistra del dipinto (a destra).

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 PUNTI DI PRELIEVO ED ANALISI EFFETTUATE

Le opere in esame sono state studiate sia con tecniche non-invasive (quali la riflettografia infrarosso e la spettrofotometria portatile nel medio IR) che, previo campionamento, con tecniche invasive e micro-distruttive (quali la microspettrofotometria FT-IR, la microscopia a scansione elettronica corredata di microsonda elettronica (EDS) e la pirolisi-gascromatografia con spettrometria di massa).

L'analisi con lo strumento IR portatile è stata condotta nell'area prossima al punto di prelievo. I quadri infatti, sono dotati di cornice lignea che non permette la perfetta aderenza dello strumento sulla superficie, condizione necessaria per ottenere dei buoni risultati (spettri con basso rumore di fondo). Si sono quindi condotte le misure in zone del dipinto più accessibili, e in grado di riprodurre una situazione simile a quella del punto di prelievo considerato.

Si è inoltre ritenuto opportuno effettuare misure in situ anche in altre zone particolarmente interessanti.

Di seguito vengono riportati i punti di campionamento e le aree indagate con r-FTIR portatile per le tre opere indagate.

2.1.1 *Scena di carnevale a Roma (1837)*

| | |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Analisi effettuate | Sezione lucida, osservazione al microscopio MO e osservazione morfologica al FEG-ESEM, microanalisi EDS, analisi -FTIR, analisi r-FTIR portatile |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Fig.2.1 Indicazione dei punti di prelievo e aree di analisi mediante r-FTIR portatile. *Scena di carnevale a Roma, 1837, Ippolito Caffi, Deposito Ca' Pesaro quadreria Vega, Porto Marghera*

2.1.1.1 PUNTI DI PRELIEVO

| sigla campione | punto di prelievo |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A1 | Frammento pittorico azzurro prelevato dalla tendina sul bordo destro del dipinto |
| A2 | Frammento pittorico arancio prelevato dal drappo arancio di un balcone sul bordo destro del dipinto |
| A3 | Frammento pittorico giallo prelevato dal puntino sotto il balcone sul lato destro del dipinto |
| A4 | Frammento pittorico blu prelevato da un palloncino della parata al centro del dipinto. |

Tab. 1 Indicazione della sigla del campione e descrizione del punto di prelievo del dipinto *Scena di Carnevale a Roma*

Tab.2 Particolari dei punti di campionamento

2.1.1.2 AREE DI ANALISI CON r-FTIR PORTATILE

| sigla campione | Area di acquisizione |
|----------------|----------------------|
| A1-1 | |
| A6 | |
| A5 | |
| A4-1, A4-1bis | |
| A7 | |

Tab. 3 Indicazione della sigla del campione e descrizione del punto di prelievo del dipinto *Scena di Carnevale a Roma*

Tab.3 Particolari delle aree su cui è stata effettuata l'analisi con r-FTIR portatile

2.1.2 *Caffè al Cairo (1844)*

| | |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Analisi effettuate | Sezione lucida, osservazione al microscopio MO e osservazione morfologica al FEG-ESEM, microanalisi EDS, analisi –FTIR, analisi r-FTIR portatile |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Fig.1.2 Indicazione dei punti di prelievo e aree di analisi mediante r-FTIR portatile. *Caffè al Cairo*, 1844, Ippolito Caffi, Deposito Ca' Pesaro quadreria Vega, Porto Marghera

2.1.2.1 PUNTI DI PRELIEVO

Tab.6 Indicazione della sigla del campione e descrizione del punto di prelievo del *dipinto Caffè al Cairo*

| sigla campione | punto di prelievo |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| D1 | Frammento pittorico verde da un drappo sulla sinistra del dipinto. |
| D2 | Frammento pittorico giallo prelevato da un drappo sulla sinistra del dipinto |
| D3 | Frammento pittorico azzurro-blu prelevato da un drappo sulla sinistra del dipinto |
| D4 | Frammento pittorico rosa salmone prelevato dal decoro del drappo rosato sulla sinistra del dipinto |

Tab.7 Particolari dei punti di campionamento

2.1.2.2 AREE DI ANALISI CON r-FTIR PORTATILE

Tab. 8 Indicazione della sigla del campione e descrizione del punto di prelievo del *dipinto Caffè al Cairo*

| Sigla campione | Punto di prelievo - Aree di analisi con r-FTIR |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|
| D1-1 | |
| D4-1 | |
| D5 | |

Tab.9 Particolari dei punti di campionamento

2.1.3 Veduta di Parigi presa da Palazzo del Louvre (1855)

Analisi effettuate

Sezione lucida, osservazione al microscopio MO e osservazione morfologica al FEG-ESEM, microanalisi EDS, analisi –FTIR, analisi r-FTIR portatile

Fig.1.3 Indicazione dei punti di prelievo e aree di analisi mediante r-FTIR portatile. Parigi: Veduta dal palazzo del Louvre, 1855, Ippolito Caffi, Deposito Ca' Pesaro quadreria Vega, Porto Marghera

2.1.3.1 PUNTI DI PRELIEVO

Tab.10 Indicazione della sigla del campione e descrizione del punto di prelievo del dipinto *Veduta dal palazzo del Louvre*

| sigla campione | punto di prelievo |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| F1 | Frammento pittorico azzurro prelevato dal cielo al centro del bordo superiore del dipinto. |
| F2 | Frammento pittorico verde chiaro prelevato in alto a sinistra del riquadro d'erba con l'uomo che annaffia |
| F3 | Frammento pittorico rosa salmone prelevato da una tendina in alto sulla sinistra del dipinto |
| F4 | Frammento pittorico verde-azzurro prelevato da una vettura a metà del ponte |

Tab.11 Particolari dei punti di campionamento

2.1.3.2 AREE DI ANALISI CON r-FTIR PORTATILE

Tab.10 Indicazione della sigla del campione e descrizione del punto di prelievo del dipinto *Veduta dal palazzo del Louvre*

| sigla campione | punto di prelievo |
|----------------|-------------------|
| F1 | |

F2

F3

F4

Tab.13 Particolari dei punti di campionamento

2.2 ANALISI NON INVASIVE IN SITU DEI DIPINTI

2.2.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

La riflettografia infrarossa è un'analisi per immagine [9]. Fotografando un dipinto e raccogliendo solo la componente nel vicino infrarosso (tra 0,75 e 3 micron) riemessa dalla superficie opportunamente illuminata[8], è possibile ottenere un'immagine in bianco e nero che può fornire utilissime indicazioni sulle diverse fasi di esecuzione dell'opera. La radiazione utilizzata infatti permette di oltrepassare gli strati pittorici e di mettere in luce lo strato di preparazione che la presenza o meno del disegno preparatorio evidenzia ripensamenti o modifiche in corso d'opera ecc. Infatti, l'analisi è possibile solo se la preparazione è chiara e può quindi riflettere la radiazione e se la traccia grafica è stata realizzata con sostanze assorbenti all'infrarosso come la grafite, medium carboniosi o con segni a punta d'argento o piombo. Anche i materiali come inchiostri ferro gallici, gessetti, sanguigna, cinabro e pigmenti organici, sono trasparenti al vicino infrarosso. L'impossibilità di evidenziare in riflettografia il disegno preparatorio, è imputabile a tre cause: il disegno è stato realizzato con i materiali non assorbenti, appena elencati; il disegno è assente; la preparazione è scura e quindi non riflettendo la radiazione non permette il contrasto con la traccia grafica [109].

Per il 1800, periodo che si contraddistingue per la volontà degli artisti di sperimentare tecniche e materiali nuovi, è importante verificare la presenza o meno del disegno preparatorio perché è in questo secolo che si affermano due opposte tendenze: da una parte i pittori che disegnano di getto senza arrivare ad un dettagliato disegno guida (come ad esempio Francesco Hayez, Francesco Podesti, Paolo Tino) e dall'altra chi considera necessario eseguire un disegno anche minuzioso sulla preparazione in stile accademico (è il caso di Pietro Benvenuti o Giovanni De Min) [67]. Un'ulteriore complicazione ad una corretta comprensione della tecnica preparatoria deriva dall'utilizzo da parte dei pittori di questo secolo di pigmenti colorati o inchiostro per la realizzazione del disegno [9].

L'esecuzione di un disegno preparatorio, che può essere a tratto e quindi dettagliato o più semplicemente di contorno, è peculiare di ogni artista. questa tecnica analitica, quindi, permette di individuare lo stile, in definitiva "la mano" dell'artista e di giungere ad una possibile attribuzione di un'opera. Inoltre, la riflettografia IR può mettere in luce dei particolari (come ad esempio precedenti interventi di restauro, stuccature, integrazioni pittoriche, etc) e dare un contributo alla

progettazione appropriata delle successive indagini volte ad una conoscenza più appropriata dell'opera.

Nella riflettografia IR la radiazione infrarossa, emessa dalla sorgente luminosa, attraversa lo strato pittorico per diffusione a causa della presenza di un legante e dei pigmenti in esso contenuti. Il fenomeno della diffusione è tanto più attenuato quanto più aumenta la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica, permettendo così alla stessa di spingersi oltre gli strati pittorici. Infatti l'assorbimento da parte dei pigmenti in riferimento all'infrarosso vicino è basso. Da alcuni studi (Van Asperen 1969; Walmsley e altri 1994; Gargano e altri 2005) si è potuto constatare come l'intervallo spettrale ottimale per la realizzazione della riflettografia sia compreso tra 0,8 e 2,2 micron [9].

Il passaggio della radiazione, oltre che dalla natura della radiazione, dipende anche dalle caratteristiche del pigmento come la composizione chimica, la granulometria e la concentrazione dello stesso nello strato pittorico, lo spessore di quest'ultimo, e la natura del legante.

I dipinti oggetto di studio sono stati illuminati con lampade ad incandescenza Osram nitraphot BR da 500 W. All'apparecchio da ripresa, una macchina fotografica Canon 300D da 6 megapixel modificata da LPDLCC, è stato applicato un filtro Hoya rm 90 che fa passare i raggi infrarossi da circa 0,85 micron a 1,2 micron.

2.2.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

Lo strumento utilizzato per le misure effettuate in loco, presso i depositi della Galleria Internazionale di Arte Moderna Ca' Pesaro, è uno spettrometro FT-IR Bruker ALPHA portatile [137] dotato di videocamera attraverso la quale è possibile scegliere, controllare e monitorare l'area del campione che verrà investigata e di un distanziatore di 15mm, dimensione che coincide con il punto di focalizzazione del fascio IR. Per tale motivo lo strumento (con distanziatore) viene appoggiato sull'opera da investigare facendo in modo che la superficie della stessa sia ad esso parallela (cioè perpendicolare alla radiazione infrarossa). Il distanziatore può essere anche rimosso nel qual caso la conformazione dell'opera lo necessiti, ma quest'ultima deve essere comunque normale al fascio e a 15mm dallo strumento. Prima di procedere con l'indagine analitica, occorre effettuare il background ponendo sul distanziatore uno standard di riflettanza speculare, uno specchio d'oro che mantiene costante la riflettanza in tutta la regione dello spettro indagata. Il passo successivo è quello dell'analisi. La radiazione IR generata dalla sorgente (MIR (SRC =101))

raggiunge l'esterno mediante un sistema di specchi che focalizzano il fascio sull'opera in esame con un diametro regolabile di 5 o 3 mm. La radiazione riflessa viene inviata al detector RT-DLaTGS (A Room Temperature Deuterated L-alanine-doped Triglycine Sulfate) sempre attraverso un sistema di specchi. Per il controllo dello strumento, l'acquisizione dei dati e la loro rielaborazione viene utilizzato il software OPUS.

L'intervallo di numero d'onda che viene raccolto è compreso tra 4000 e 450 cm^{-1} con una risoluzione di 4 cm^{-1} e l'acquisizione avviene in 20 scansioni. Gli spettri che si ottengono sono di riflettanza della luce, si misura cioè l'intensità della radiazione riflessa in relazione all'intensità della radiazione incidente e la forma delle bande spettrali dipendono da due fattori principali: I) la morfologia della superficie; II) indice di assorbimento e di rifrazione legati al materiale che compone lo strato[11].

La radiazione riflessa raccolta è data dalla copresenza di riflessione speculare e diffusa.

Fig. rappresentazione schematica del fenomeno della riflessione speculare e della riflessione diffusa

Considerandole per un attimo separatamente, si ha che, la riflessione speculare, avviene solitamente quando la superficie è liscia ovvero quando le irregolarità (dimensione di frazioni di μm), non sono confrontabili con la lunghezza d'onda (λ) della radiazione incidente oppure quando la lunghezza d'onda della radiazione incidente è più piccola della dimensione delle particelle che incontra.

La seconda, la riflessione diffusa, invece avviene quando la radiazione non viene riflessa in un'unica direzione con un angolo ben preciso come nel caso della riflessione speculare, ma in tutti gli angoli nella semisfera in cui proviene la radiazione incidente. Questi raggi riflessi in ogni direzione provengono in parte dalla superficie, la quale deve essere costituita da particelle che hanno una dimensione minore rispetto alla lunghezza d'onda ($d \ll \lambda$) (come per esempio una polvere cristallina), ma soprattutto, giungono dall'interno dello strato. Questo perché la superficie pittorica non è un sistema omogeneo sia per quanto riguarda la sua composizione (presenza di sostanze organiche come i leganti, protettivi, coloranti e di sostanze inorganiche come i pigmenti, extenders), sia per quanto riguarda la struttura (cristallina o amorfa) dei componenti costituenti che per la dimensione delle particelle costituenti (per esempio per quanto riguarda i pigmenti, la struttura dipende dal tipo di macinazione o dalla loro possibilità di creare aggregati e/o agglomerati). Questa disomogeneità non interessa certamente solo la superficie pittorica ma

l'intera stratigrafia. La radiazione che penetra nella stratigrafia, quindi, assume diversi percorsi a seconda dell'indice di rifrazione delle sostanze che incontra (caratteristiche ottiche come gli indici di rifrazione e di assorbimento influenzano il grado di penetrazione della radiazione nello strato) e ad ogni interfaccia che delimita i differenti componenti, si avranno fenomeni di riflessione speculare o di diffusione (scattering) i quali spingeranno la radiazione all'esterno facendola uscire dalla pellicola pittorica in tutte le direzioni.

Quanto detto fino ad ora fa capire che la radiazione, raggiungendo la superficie, verrà in parte riflessa in maniera speculare o diffusa, in parte rifratta, difratta e assorbita [2][10] ed eseguendo misurazioni in riflessione, lo strumento raccoglie tutte queste componenti, il cui rapporto dipende dalla rugosità della superficie [112].

Fig. Comportamento della radiazione incidente su uno strato pittorico

Purtroppo un limite di questa tecnica è la presenza di distorsioni spettrali che interessano la zona di fingerprint. Infatti, soprattutto nel caso della riflessione speculare, fenomeno regolato dalla legge di Fresnel e dipendente quindi da *coefficiente di assorbimento* (K) e *indice di rifrazione* (n), sono osservabili variazioni della posizione di alcune bande e due tipi di distorsioni spettrali:

- bande con andamento "a derivata" ($K < 1$) riscontrabili maggiormente per sostanze organiche inclusi i polimeri;
- bande invertite o *reststrahlen* (dal tedesco rest=residua strale=radiazione) ($K \gg 1$) che si verificano per la presenza di minerali e molti sali inorganici contenenti ossianioni nitrati, carbonati, solfati, fosfati[11] (anche se da recenti studi sembra che questo fenomeno interessi pure i polimeri [110]). Quest'ultima distorsione è legata ad un radicale cambiamento dell'indice di rifrazione.

La riflessione diffusa invece (governata dalla legge di Kubelka-Munk's, dipendente quindi da *coefficiente di assorbimento* (k) e *coefficiente di scattering* (s)) viene generata in prevalenza da processi di assorbimento, i quali comportano spettri molto simili a quelli ottenuti in trasmittanza con alcune differenze dal punto di vista dell'intensità relativa delle bande[11] e alcuni leggeri spostamenti delle stesse[10]. Infatti bande di assorbimento deboli di componenti minori o gli overtone e i toni di combinazione dei componenti principali aumentano la loro intensità diventando visibili[35].

Questi fenomeni coinvolgono particolari regioni dello spettro [112]:

- tra 500-1800 cm^{-1} si possono osservare distorsioni a forma di derivata e bande invertite (*reststrahlen*), questa regione quindi è dominata dalla riflessione speculare;
- tra 1800-3740 cm^{-1} si trova sia la componente speculare (descritta precedentemente) che quella diffusa, quest'ultima caratterizzata da bande di combinazione e overtones. Considerando lo studio di leganti polimerici (naturali o sintetici) solo la componente speculare può indicare la presenza di un determinato composto perché quella diffusa da segnali spesso soggetti a variazioni;
- tra 3740-4500 cm^{-1} predomina la riflessione diffusa. In questo intervallo si possono interpretare, ai fini diagnostici, overtones e bande di combinazione;
- tra 4500-10000 cm^{-1} regione governata dalla sola riflessione diffusa (visibili bande di combinazione e overtones)

Queste distorsioni non rendono facile l'interpretazione degli spettri acquisiti, per questo motivo c'è la possibilità di convertire i segnali di riflettanza in assorbimento [4] e attraverso l'algoritmo di Kramers-Kronig [111] e quello di Kubelka-Munk è possibile correggere rispettivamente i segnali ottenuti dalla riflessione speculare e quelli della riflessione diffusa [10]. Così facendo si ottengono dei segnali i cui valori possono essere confrontati con quelli acquisiti in trasmittanza presenti in letteratura.

Attraverso questa tecnica quindi si possono ottenere delle informazioni inerenti la natura chimica dei materiali costituenti lo strato superficiale dell'opera identificando sostanze organiche proteiche, lipidiche, terpeniche, polisaccaridiche e inorganiche come i silicati, carbonati, solfati, ecc. Di conseguenza si possono avere informazioni sui pigmenti costituenti lo strato pittorico [11][5] come sul tipo di legante[36][5], degrado dello stesso e la presenza o meno di vernice superficiale nell'opera.

Questo strumento, progettato anche per l'analisi ed il monitoraggio di opere pittoriche murali [37], è stato utilizzato per lo studio di dipinti realizzati su altri supporti come il cartoncino[5], il legno come nel caso del polittico di Giotto nella Pinacoteca Nazionale di Bologna[37] e, in questo lavoro di tesi, i dipinti analizzati risultano essere realizzati su cartoncino intelato.

Altre strumentazioni portatili in commercio che si basano sull'analisi della radiazione riflessa controllano il cammino ottico mediante fibre ottiche. Questa strumentazione portatile spettroscopia in riflettanza a fibre ottiche (FORS), che indaga anche il vicino e il medio IR, viene adoperata ormai più di una decina di anni per lo studio di opere d'arte[11]. Lo strumento utilizzato

in questo studio, che come è stato detto precedentemente controlla il cammino ottico mediante specchi, è stato utilizzato per la prima volta, strumentazione che era ancora in fase prototipale, poco più di tre anni fa in Emilia Romagna [37].

Fig. Analisi del dipinto *Scena di carnevale a Roma*

2.3 ANALISI INVASIVE REALIZZATE SUI DIPINTI

2.3.1 CAMPIONAMENTO

Sebbene le analisi non-invasive diano informazioni sull'opera senza modificarne la struttura, le informazioni ottenute si riferiscono solo alla superficie indagata, senza dare ulteriori informazioni circa la successione e lo spessore degli strati pittorici sottostanti la superficie..

Il prelievo di microcampioni dalle opere d'arte può essere necessaria anche in situazioni in cui l'opera non è gravemente compromessa, in particolare se le tecniche non invasive utilizzate possono non aver completamente e adeguatamente risposto ai quesiti del restauratore-conservatore circa la composizione, lo stato di degrado ecc.. Inoltre può essere necessario effettuare un campionamento mirato, che deve rispettare le regole della minor invasività possibile, per comprendere la tecnica pittorica di un artista, per apportare nuove conoscenze in ambito storico-artistico (passaggio dall'utilizzo di pigmenti di produzione artigianale a quella industriale), per capire la predilezione dei pittori nell'utilizzare specifici leganti o per trovare riscontro di quanto citato nelle fonti storiche.

Quindi il campionamento deve essere condotto considerando sempre la finalità dell'indagine e soprattutto deve essere rappresentativo e significativo per l'opera stessa. Solitamente, si cerca di effettuare il prelievo in prossimità del margine del dipinto o in corrispondenza di una lacuna in modo da non perturbare un' area sana dell'opera. Infatti l'asportazione anche di un micro frammento crea un punto di discontinuità che altera la struttura chimica-fisica della stesura pittorica. Viene scissa la stabilità che gli strati pittorici hanno raggiunto nel tempo provocando sempre in media una lacuna di 1mm^2 [9] anche se effettuando diversi tipi di prelievi. I prelievi eseguiti su opere mobili di pittura che richiedono l'utilizzo di strumentazioni come il bisturi possono essere suddivisi in[40][41]: I) prelievi totali che interessano l'intera stratigrafia con lo scopo principale di inglobare il campione; II) prelievi selettivi che si eseguono quando si vuole fare uno studio mirato di singoli strati; quest'ultimo può essere ottenuto anche da un prelievo totale.

In questo studio sono stati effettuati alcuni prelievi nell'ottica di analizzare alcune tipologie di pigmenti che potessero rappresentare delle novità per la tavolozza della prima metà dell'ottocento e valutando il buono stato di conservazione dei dipinti. Questo ha reso difficile la possibilità di effettuare dei prelievi totali se non, in alcuni casi, nei margini delle opere stesse.

2.3.2 REALIZZAZIONE DELLE SEZIONI LUCIDE

Per avere un'idea della modalità di esecuzione del dipinto, lo studio mediante sezione stratigrafica riveste un'importanza strategica. Attraverso di essa infatti è possibile osservare la successione degli strati, a volte a partire dal supporto, per poi avere la preparazione e infine gli strati pittorici. La possibilità inoltre di poterla osservare al microscopio ottico con luce UV permette di fare delle considerazioni per ogni strato a seconda della fluorescenza più o meno evidente.

La completezza della stratigrafia e di conseguenza il numero di informazioni che si possono ottenere dipendono dal modo in cui viene effettuato il campionamento, che a sua volta, è strettamente legato allo stato di conservazione dell'opera d'arte e al tipo di opera. I dipinti qui studiati risultano essere integri, con piccole lacune in prossimità dei bordi esterni a contatto con le cornici e facenti parte della collezione della Galleria Internazionale di Arte Moderna Ca'Pesaro. I quadri, quindi, potrebbero essere esposti in museo, o in altre locazioni, in occasione di particolari eventi. Queste condizioni appena descritte hanno contribuito a portare maggior attenzione in questa fase di prelievo, procedimento che deve essere il meno invasivo possibile e che perturba l'integrità dell'opera. Ne risulta che i campioni indagati siano costituiti da soli strati pittorici e dalla vernice superficiale.

Per la realizzazione delle sezioni lucide sono stati selezionati i frammenti che descrivessero al meglio la stratigrafia mediante osservazione allo stereo microscopio. I campioni possono essere inglobati in resine sintetiche, utilizzando due modalità: in due colate distinte o in un'unica colata. Per questi campioni è stata utilizzata la resina poliestere mescolata con una opportuna quantità di indurente (2%) mediante il primo metodo di realizzazione che verrà di seguito descritto.

Come prima operazione si è riempito lo stampo in silicone (parallelepipedo convesso) fino a raggiungerne la metà, versando il mezzo di inclusione. Indurito, dopo 24 ore, è stato levigato il lato che avrebbe accolto successivamente il campione. In questo modo si livella la superficie rendendola omogenea e si crea una buona base su cui effettuare la seconda colata. A questo punto è possibile disporre il frammento scelto in prossimità del lato lungo del lettino, operazione

effettuata allo stereo microscopio con pinzetta e ago di tungsteno. Riempito lo stampo fino al colmo e lasciata indurire la resina, si ottiene un parallelepipedo incolore. Il campione inglobato è visibile, ma risulta essere sottostante ad un sottile strato del mezzo di inclusione. Si procede quindi alla levigatura della superficie in corrispondenza del frammento per far sì che possa uscire la stratigrafia. Si comincia a lappare a secco con una carta abrasiva costituita da carburo di silicio, con grana a partire dai 320 ai 500 mesh fino a quando non è possibile osservare al microscopio ottico la stratigrafia. Successivamente, per levigare la superficie, ed evitare di assottigliare eccessivamente il campione, sono stati utilizzati dei tessuti abrasivi (sempre di carburo di silicio) con grana 1500 fino ad arrivare ai 12000 mesh.

2.3.3 MICROSCOPIA OTTICA AD ELETTRONICA

Osservare il campione prima di effettuare qualsiasi tipo di analisi, è una fase fondamentale che non può limitarsi all'osservazione macroscopica. A tale scopo ci si avvale di alcune strumentazioni da laboratorio che permettono di osservare l'oggetto esaminato attraverso un'immagine ingrandita dello stesso. Si possono quindi discriminare due tecniche microscopiche: quella ottica nella quale il campione viene colpito da luce appartenente alla regione del visibile o UV e quella elettronica in cui l'immagine è ottenuta per l'interazione fra il campione di un fascio di elettroni. L'ingrandimento che si può raggiungere attraverso queste strumentazioni e le condizioni di lavoro che le contraddistinguono, determinano non solo la profondità alla quale viene effettuata l'analisi ma pure il tipo di campione da esaminare. Per esempio, lo stereo microscopio, raggiunge ingrandimenti da 40 a 100x e la sua conformazione è tale da poter permettere l'osservazione di campioni tridimensionali. Lo si utilizza quindi nelle primissime fasi di indagine. È possibile quindi maneggiare con appositi utensili, come bisturi, pinzetta ed ago di tungsteno, il campione tal quale, sia per fare delle osservazioni, sia per raccogliere la porzione necessaria da sottoporre ad analisi. Se l'oggetto di studio ha una dimensione tale da essere collocato sotto l'obiettivo, è pure possibile effettuare il campionamento.

Con il microscopio ottico invece, si possono osservare campioni dalla superficie planare. Si nota subito se non si è alla condizione ottimale in quanto all'aumentare dell'ingrandimento il campione non risulta completamente a fuoco. Questa analisi quindi è indicata per lo studio di sezioni stratigrafiche, partendo da ingrandimenti a 50x fino ad arrivare ai 1000x. Inoltre è possibile

osservare il campione non solo in luce bianca ma pure in luce UV, giungendo così a verificare la presenza di sostanze organiche come il legante o le lacche, per il loro fenomeno di fluorescenza caratteristico [9][24][88].

Il microscopio ottico è composto da due parti, una meccanica, lo stativo e una ottica. La prima è la struttura portante del microscopio, appositamente molto pesante per fare in modo da attenuare le vibrazioni provenienti dal piano di appoggio, che comprende anche il portaoggetti solitamente mobile e un tubo porta lenti. Il portaoggetti presenta un'apertura attraverso la quale passa la luce per effettuare le analisi in trasmissione. Può essere spostato a destra e sinistra per centrare il campione, mediante delle ghiera e in alto e in basso con manopole macrometriche per grandi spostamenti. Per regolare la messa a fuoco dell'immagine, che richiede piccoli spostamenti sempre verso l'alto e verso il basso, si utilizza una manopola micrometrica. Il tubo porta lenti invece consente di montare gli oculari nell'estremità superiore, in quella inferiore invece un disco rotante o portaobiettivi a revolver sul quale sono montati cinque obiettivi.

La parte ottica è costituita dal dispositivo di illuminazione, dall' oculare e dall' obiettivo. Il dispositivo di illuminazione è formato da una lampada alogena o ad incandescenza e da un sistema ottico chiamato condensatore. Quest'ultimo ha la funzione di focalizzare il fascio di luce ed è possibile grazie ad un sistema di lenti. La luce quindi arriverà dall'alto se si conduce un'analisi in riflessione e gli obiettivi fungeranno sia da condensatori che da lenti di ingrandimento. Se la luce viene dal basso, l'analisi sarà in trasmissione. Il fascio verrà collimato verso il frammento da osservare, mediante il condensatore posto al di sotto del portaoggetti. Spostando il condensatore dal campione mediante un sistema meccanico a cremagliera, è possibile modificare la profondità di campo come pure il contrasto.

Gli oculari sono costituiti da due lenti e arrivano ad un ingrandimento che va da 3x a 10x. Gli obiettivi invece da due o più lenti e sono da 5x, 10x, 20x, 50x, 100x e possono essere ad immersione o a secco [113].

Per approfondire ulteriormente lo studio di un campione si può utilizzare un microscopio a scansione elettronica (SEM, *Scanning Electron Microscope*) corredato di microsonda elettronica (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*). Quest'analisi è invasiva in quanto non può essere effettuata direttamente sull'opera ma su un prelievo della stessa. Infatti l'indagine viene condotta su qualsiasi campione solido che può essere inserito nella camera da vuoto dello strumento. Allo stesso tempo però non è un'analisi distruttiva perché il campione non subisce danni da compromettere ulteriori indagini.

Lo strumento utilizzato in questo studio è il Microscopio Elettronico a Scansione Ambientale FEG-ESEM QUANTA 200F FEI che, a differenza di un microscopio elettronico a scansione (SEM) convenzionale, permette di analizzare il campione nel suo stato naturale anche se umido e non conduttivo. Questo è possibile in quanto le principali parti costituenti dell'ESEM, quali il cannone elettronico (sorgente), la colonna del microscopio, lo scomparto porta campione, sono organizzate come tre camere distinte. Ogni zona è separata da un'apertura che spesso è in riferimento all'apertura del fascio elettronico ed è costituita da un proprio sistema di pompaggio in modo tale che l'ambiente del campione possa essere regolato a seconda della natura dello stesso[28]. I campioni infatti possono essere osservati con tre principali modalità[29]:

-*Alto vuoto (High Vacuum)*: ambiente ideale per l'osservazione di campioni elettricamente conduttori oppure metallizzati;

-*Basso vuoto (Low Vacuum)*: in queste condizioni i campioni non conduttivi possono essere analizzati anche senza essere metallizzati o disidratati;

-*ESEM*: modalità non invasiva che permette di studiare campioni umidi o conservati in acqua senza alterarne le caratteristiche strutturali in quanto, regolando la temperatura e la pressione, è possibile controllare l'umidità relativa all'interno della camera così da mantenere umido il campione;

In questo studio sono state analizzate in modalità basso vuoto sezioni lucide di frammenti pittorici, fissati al porta campioni del SEM mediante un adesivo metallico (Cu e Al), che li ha resi conduttivi.

Mediante microscopia elettronica a scansione è possibile:

- *ingrandire il campione in esame* fino a 300000x con una risoluzione di 20nm.

- *avere informazioni qualitative e semi quantitative dell'oggetto di studio* grazie alla presenza della microsonda elettronica (EDS) che rivela la presenza di elementi aventi numero atomico dal maggiore di 5 e permette di effettuare l'analisi semiquantitativa per gli elementi con numero atomico maggiore di quello del sodio. Può essere effettuata un'analisi di tipo puntuale o media e la scelta della zona è gestita dall'operatore.

- *effettuare la mappatura degli elementi chimici* del campione, ottenendo per ogni elemento immagini in falsi colori dell'abbondanza relativa dello stesso nella zona indagata [27].

Al microscopio elettronico si ottengono *due tipi di rappresentazione in scala di grigi*:

a) immagine SE (secondary electron) che permette di ottenere un'immagine tridimensionale del campione, consentendo lo studio della morfologia superficiale e delle micro cavità dei substrati porosi;

b) immagine BSE (Back scattered electron), dove la cromia dipende dal diverso numero atomico medio degli elementi costituenti il campione. Colori chiari indicano la presenza di elementi pesanti (elevato numero atomico), colori più scuri, invece, gli elementi più leggeri (basso numero atomico). L'immagine ha una risoluzione inferiore rispetto all'immagine SE.

Le immagini al microscopio elettronico e le informazioni composizionali sono ottenute mediante un fascio elettronico opportunamente focalizzato. Il fascio è generato da un cannone elettronico ad emissione di campo (FEG, *Field Emission Gun*): si tratta di un filamento di tungsteno appuntito (Φ 1000 Å) al quale viene applicato un potenziale altamente negativo. L'elettrone viene estratto per effetto di campo e non per effetto termoionico come nei SEM di vecchia generazione (Tungsteno e LaB₆).

Gli elettroni che si generano assumono diverse direzioni, è per questo motivo che vengono fatti convergere da un campo elettrico generato da un elettrodo di controllo denominato Wehnelt. Successivamente vengono accelerati da un elettrodo circolare forato (anodo) al quale viene applicata una tensione positiva. Gli elettroni raggiungono quindi un diaframma finale che definisce le dimensioni del fascio[30]. Quest'ultimo ha dimensioni intorno a 2-10 nanometri [28].

Il fascio di elettroni, durante questo percorso all'interno della colonna del microscopio, viene anche deflesso da lenti magnetiche: una lente magnetica di condensazione ed una lente magnetica dell'obiettivo. All'interno di quest'ultima sono presenti due coppie di bobine elettromagnetiche che permettono la scansione della superficie da analizzare attraverso il fascio. Infatti, variando il segnale elettrico in funzione del tempo, la prima coppia deflette il fascio lungo il campione in direzione x, mentre la seconda coppia lo deflette lungo la direzione y.

Il campione viene posizionato in un supporto che può essere spostato nelle diverse direzioni x,y,z e ruotato intorno a ciascun asse.

Dall'interazione fra gli elettroni primari e la superficie del campione vengono prodotti:

- elettroni secondari o segnale SE (*Secondary Electron*);
- elettroni retro diffusi o segnale BSE (*Back-Scattered Electron*);
- fluorescenza x;
- fotoni di varia energia;

-elettroni Auger;

Per ogni segnale è presente un rivelatore. Considerando solo i primi tre, si avrà quindi un rivelatore in fase gassosa con un' amplificazione a cascata per gli elettroni secondari, un rivelatore di scintillazione a larga area per gli elettroni retro diffusi, mentre per i raggi X si utilizza uno spettrometro a dispersione di lunghezze d'onda (WDS) o come per lo strumento utilizzato per questo studio, uno spettrometro a dispersione di energia (EDS)[28]. Successivamente i segnali provenienti da ogni rivelatore possono essere visualizzati su uno schermo.

I primi due segnali elencati, emessi punto per punto dalla superficie dell'oggetto, sono alla base della microscopia elettronica ESEM: elettroni secondari e retrodiffusi che danno la possibilità di ottenere rispettivamente l' immagine a) e b) descritte precedentemente. In questa occasione sono state analizzate immagini ottenute dagli elettroni retro diffusi. Gli elettroni secondari risultano essere gli elettroni di conduzione dei costituenti del campione espulsi dall'urto anelastico con gli elettroni energetici del fascio primario. Vengono prodotti da una profondità di 50-500 angstrom. Gli elettroni retro diffusi invece sono elettroni del fascio incidente che penetrano fino a 1,5 μm o più, e a causa di collisioni elastiche con gli atomi del campione, riemergono in superficie.

Il terzo segnale elencato, la fluorescenza X, viene utilizzato nell'analisi EDS e si genera dalla ionizzazione dell'atomo nelle orbite più interne. Il fascio primario colpisce strappando un elettrone dell'orbita più interna generando una vacanza nell'orbitale stesso. Questa verrà colmata da un elettrone situato in un orbitale più esterno e quindi ad un livello di energia superiore. Il passaggio dell'elettrone da un orbitale all'altro, durante il riassetto dell'atomo, provoca un rilascio di energia sottoforma di radiazione X. Per esempio se l'elettrone è posizionato nell'orbitale K viene sostituito da un elettrone presente nell' orbitale L, verrà emessa una radiazione L.

Il fascio di elettroni incidente raggiunge una zona del campione più profonda rispetto all'area di emissione degli elettroni retrodiffusi. Il risultato di questa interazione è uno spettro in cui in ascissa sono presenti i livelli di energia dei raggi X espressi in KeV, caratteristici di ogni elemento, mentre in ordinata sono presenti i conteggi al secondo (CPS Count Per Second). Un dato elemento emette sempre la stessa energia, che è legata ai suoi livelli energetici, quindi a una data posizione nello spettro corrisponde un certo elemento (un'eccezione è ad es il Pb e lo S), l'area dei picchi invece è legata all'analisi semiquantitativa; è possibile ottenere i valori della percentuale atomica o in peso degli elementi o degli ossidi.

Questa tecnica ESEM accoppiata con microsonda EDS presenta però alcuni limiti[3]:

- L'immagine che si ottiene con gli elettroni retrodiffusi, essendo monocromatica, non permette di distinguere diversi componenti del campione che sono costituiti da elementi aventi numero atomico simile. Per questo motivo l'analisi viene condotta osservando parallelamente immagini a colori del campione da studiare effettuate precedentemente con microscopio ottico;
- È possibile solo un'analisi di tipo semiquantitativo in quanto non sono state effettuate analisi su standard di riferimento;
- L'analisi semiquantitativa di composti organici non è possibile per il decrescere della sensibilità analitica della microsonda EDS al diminuire del numero atomico dei loro elementi costituenti. Nel caso di queste sostanze infatti gli elementi costitutivi sono perlopiù il carbonio, l'idrogeno, l'ossigeno e l'azoto aventi bassi numeri atomici, la cui quantificazione è possibile solo mediante rivelatori molto costosi [27];
- In alcuni casi si possono avere delle sovrapposizioni se si considerano alcuni picchi dello spettro EDS. È il caso per esempio del Pb e dello S o del Na con lo Zn;
- Durante l'analisi, il fascio di elettroni, a seconda della natura del materiale indagato, può perturbare localmente la superficie del campione provocando la formazione di microabrasioni;

2.3.4 SPETTROMETRIA INFRAROSSA μ -FTIR

La spettrofotometria infrarossa è una tecnica di indagine invasiva ma non distruttiva che utilizza la radiazione infrarossa per ottenere informazioni composizionali dei campioni analizzati. L'analisi può essere condotta o in trasmissione o in riflessione-assorbimento, o in riflessione totale. È una tecnica che fornisce rapidamente informazioni sia su materiali organici che inorganici anche se non definisce propriamente la classe di appartenenza delle sostanze esaminate. Può essere quindi utilizzata non solo per ottenere dati utili per la diagnostica ma anche come approccio iniziale: è idonea infatti, nelle valutazioni preliminari, dal punto di vista qualitativo [3]. Non è molto adatta per l'analisi quantitativa, per la quale è possibile avere solo delle indicazioni considerando l'area delle bande costituenti lo spettro.

Per lo studio dei prelievi pittorici qui esaminati è stato utilizzato un microspettrofotometro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS10 equipaggiato con MCT detector (mercury cadmium telluride) accoppiato al microscopio Spectra Tech Continuum. Lo spettrofotometro (Fig.1 a) genera mediante la sorgente di mercurio e germanio, radiazione nel medio IR il cui intervallo di numero d'onda è compreso tra 4000 e 650 cm^{-1} . La radiazione viene diretta al microscopio mediante un apposito accesso sulla sinistra del microscopio (fig.1 b) e viene indirizzata all'obiettivo (fig.1 d),

mediante un sistema di specchi (fig.1 c e 2); vengono utilizzati specchi anziché lenti poiché il vetro e il quarzo assorbono la radiazione IR su gran parte della regione d'interesse.

Il microscopio presenta due obiettivi: uno da 40X dal quale esce luce bianca e uno a 150X dal quale esce il fascio IR. In quest'ultimo viene convogliato dell' azoto in modo tale da allontanare l'acqua e l'anidride carbonica che potrebbero interagire con la radiazione IR e generare segnali poi visibili nello spettro infrarosso. L'onda elettromagnetica dovrebbe quindi raggiungere, senza alcuna interferenza, il campione.

Fig.1 Microspettrofotometro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS10 accoppiato al microscopio Spectra Tech Continuum utilizzato per le misure.

Fig.1 Sezione del microscopio Spectra Tech Continuum

Questa tecnica analitica associata della spettrofotometria infrarossa, permette lo studio di un piccolo quantitativo di campione. Può essere quindi definita come una tecnica distruttiva, ma allo stesso tempo, le dimensioni del campione utili per l'analisi, sono talmente piccole (da 10 μm a 1-2mm di diametro), da poter utilizzare solo una minima parte del prelievo. Di conseguenza è facilitato lo studio strato per strato del frammento in esame.

È possibile inoltre scegliere tra due modalità di analisi: quella in luce riflessa o in luce trasmessa [3]. Lo studio si è avvalso della modalità in luce riflessa. Viene utilizzato infatti un vetrino trasparente *Mirr IR low-e microscope slides* (non assorbe la radiazione da 4000 a 400 cm^{-1}) avente una superficie trattata in modo tale da non permettere la trasmissione della radiazione IR. Il campione è appiattito meccanicamente con un roller fino a raggiungere uno spessore che va da 1 a 20 μm . L'onda elettromagnetica incidente, con λ fra 3 e 25 μm , può raggiungere il campione con un angolo di incidenza diverso in base allo spessore del campione stesso. Se l'angolo risulta di circa 90° si ottiene un' analisi in trasmissione a doppio passaggio, in quanto la radiazione attraversa due volte lo spessore del campione. Se il campione è molto sottile, si cerca di aumentarne il cammino ottico facendo in modo che il fascio incidente arrivi con un maggior angolo di incidenza, raggiungendo i 65-85°. Questo metodo viene anche definito spettroscopia ad angolo radente e anche in questo caso la radiazione attraversa due volte il frammento assottigliato [10]. Il secondo passaggio è dovuto al fatto che, la radiazione, attraversato inizialmente il campione, viene riflessa dal vetrino e per raggiungere il detector deve ritornare all'obiettivo. Così facendo riattraverserà il campione. Percorrendolo, la radiazione, viene assorbita dallo stesso e trasformata in energia vibrazionale. Si avranno dei movimenti di stiramento o *stretching* (vibrazioni che interessano il restringimento o l'allungamento della distanza interatomica che può essere simmetrica o asimmetrica) e di deformazione o *bending* (vibrazioni che comportano modifiche all'angolo di legame tra atomi della stessa molecola) la cui energia corrisponde a frequenze infrarosse che producono poi gli spettri IR.

Attraverso 64 scansioni, si ottiene uno spettro di assorbimento dove in ordinata è presente l'intensità di assorbimento e in ascissa il numero d'onda espresso in cm^{-1} . I segnali ottenuti hanno una risoluzione 4cm^{-1} . Per ottenere un spettro poco rumoroso è possibile regolare manualmente la dimensione del fascio IR e dall'osservazione al microscopio, il campione deve essere messo a fuoco. Inoltre non creare uno strato troppo spesso di campione ed appiattirlo bene sul vetrino, evita la formazione di bande sature che potrebbero compromettere l'interpretazione dei risultati. Infatti la maggior parte dei segnali cadono all'interno della finger prints, zona dello spettro che va da 1300 a 900cm^{-1} . Questo comporterebbe un'ulteriore probabilità di sovrapposizione fra le bande caratteristiche, considerando poi che i campioni reali sono costituiti dalla miscela di più sostanze. Si può riscontrare quindi il conseguente mascheramento di risposte più deboli. Il microscopio IR presenta il vantaggio rispetto ad uno spettrofotometro (che esegue misure su pastiglie di campione solido in polvere mescolato a KBr), di poter utilizzare il campione tal quale opportunamente assottigliato e soprattutto di poter scegliere, osservando dall'oculare del microscopio (Fig.1 e), dove indirizzare il fascio infrarosso. Questo fa sì che l'analisi sia più selettiva.

2.3.5 PIROLISI GASCROMATOLOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

L'analisi pirolisi gascromatografica con spettrometro di massa è una tecnica ibrida, ovvero prevede l'unione di due tipologie di analisi con lo scopo di esaltare i vantaggi e attenuare i limiti di entrambe ed ottenere dei buoni risultati analitici sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. In questo caso vengono sfruttate le capacità separative della cromatografia dove il suo punto di forza è l'analisi quantitativa e le elevate prestazioni della spettrometria di massa considerando la sensibilità e la specificità nel poter identificare un composto (quindi tecnica forte nell'analisi qualitativa)[34]. Ciò che si ottiene è una delle migliori tecniche strumentali che siano in grado di caratterizzare delle miscele di analiti anche piuttosto complesse[32].

Dagli anni '70 circa lo studio di materiali pittorici (naturali e di sintesi) è stato condotto mediante l'accoppiamento fra la pirolisi, gas-cromatografia e spettrometria di massa. Un vantaggio importante dell'utilizzo della pirolisi anche dal punto di vista economico e del tempo impiegato per eseguire l'analisi, è la possibilità di poter analizzare il campione solido tal quale senza un previo trattamento. L'analisi viene condotta su sostanze di tipo organico che in ambito artistico e in special modo nelle opere pittoriche, sono leganti di natura proteica, oleosa, polisaccaridica,

protettivi di natura terpenica e diversi coloranti di natura animale o vegetale. Molte tecniche vengono utilizzate per la determinazione qualitativa di questi composti ma si ottengono informazioni sulla classe di appartenenza di tali sostanze, senza arrivare ad una caratterizzazione più precisa (vedi spettroscopia IR). Tramite la pirolisi gascromatografia con spettrometria di massa, invece si possono determinare: gli amminoacidi per identificare un preciso legante a base proteica; gli acidi grassi per l'identificazione di leganti a base lipidica; i composti terpenici per verificare la presenza di particolari resine naturali; etc. . Non è quindi adatta per l'identificazione dei pigmenti anche se cinabro e Sali di arsenico possono essere individuati nel pirogramma in quanto, dalla pirolisi, gli elementi costituenti allo stato atomico sono molto volatili[33].

Considerando lo schema a blocchi dell'intera strumentazione si trovano: il contenitore della fase mobile, la camera di pirolisi, l'iniettore, la colonna cromatografica, il rivelatore: spettrometro di massa costituito da sorgente di ionizzazione e analizzatore ed infine un elaboratore e visualizzatore del segnale. Il rivelatore (sorgente di ionizzazione e analizzatore) necessita di un sistema ad alto vuoto.

Il campione, circa 0.5-1 mg, viene collocato in un capillare di quarzo che a sua volta viene inserito in una spirale di platino e il tutto successivamente posto nella camera di pirolisi riscaldata [33]. Assieme al campione vengono inseriti degli standard interni per poter effettuare un'analisi quantitativa delle sostanze lipidiche. In questo studio, è stato selezionato un acido grasso, acido tridecanoico (C13). A questo punto, materiali utilizzati nell'arte come polimeri reticolati, come gli oli o sostanze come le resine, subiscono una scissione termica ad elevata temperatura (500-1000 °C) attraverso la quale si vengono a creare piccole molecole che vengono inviate direttamente nella colonna cromatografica. In questa occasione l'analisi è focalizzata soprattutto alla identificazione di sostanze lipidiche costituenti il legante pittorico. Si è scelta comunque una temperatura di 550°C, in modo tale da poter analizzare anche sostanze polimeriche sintetiche, data la loro possibile presenza in questi campioni oggetto di questo studio. La tecnica appena descritta può essere condotta su campioni stabili chimicamente e volatilizzabili, caratteristiche che non appartengono ai trigliceridi, costituenti il medium oleoso[34]. Infatti non sono sufficientemente volatili e hanno la tendenza a decomporsi se sottoposti ad elevate temperature necessarie all'eluizione dell'analita stesso. I campioni sono stati precedentemente trattati con TMAH (*Tetramethylammonium hydroxide*), con lo scopo di trasformare i trigliceridi in metil-esteri, composti più volatili.. Il passaggio tra la camera di pirolisi e la colonna cromatografica avviene mediante un ago che fa da interfaccia tra i due ambienti e si immette direttamente nell'iniettore. Il

campione viene spostato da una zona all'altra dello strumento grazie al gas di trasporto o fase mobile o carrier, il quale, a differenza della cromatografia liquida, non ha interazione con l'analita. Quest'ultimo sottoforma di spray raggiunge la testa della colonna di separazione, la quale avendo una temperatura molto bassa, blocca il campione, trattenuto contemporaneamente dalla fase stazionaria che riveste internamente la colonna. Per l'analisi di questi campioni pittorici è stata utilizzata una colonna capillare SLB 5ms (Supelco Low Bleed) di 20 metri con un diametro interno (I.D. *internal diameters*) di 0,18 mm ed una fase stazionaria avente (f.t. *film thickness*) di 18 μm . Per fare in modo che i frammenti di pirolisi aventi stesse caratteristiche chimico-fisiche eluiscano in tempi uguali, si effettua una programmata di temperatura, ovvero si aumenta gradualmente la temperatura. Per l'analisi dei metil-esteri dei campioni in esame è stato regolato un programma di temperatura da 35 °C a 300 °C con una rampa di 10 °C/min, ed isoterma tenuta per 3 minuti per un tempo totale di 25 minuti. Successivamente gli analiti raggiungeranno la fine della colonna in tempi differenti a seconda della loro interazione con la fase stazionaria giungendo al rivelatore, uno spettrometro di massa che in questa occasione risulta essere un Focus ISQ Thermo Quest. Le molecole costituenti l'analita devono però essere frammentate caricandosi monopositivamente. Il campione in stato gassoso passa direttamente dalla colonna alla sorgente di ionizzazione nella quale viene bombardato da un fascio di elettroni. Le sorgenti più diffuse risultano essere quelle a ionizzazione ad impatto elettronico e a ionizzazione chimica[28]. Gli ioni molecolari e i frammenti ionici che si creano vengono inviati all'analizzatore spinti da una forza elettrostatica generata da lenti focalizzatrici il cui potenziale diventa sempre più negativo. Solitamente gli analizzatori più frequenti sono quelli a quadrupolo e a trappola ionica. Meno comuni sono quelli a tempo di volo (TOF)[28]. Qui gli ioni vengono selezionati a seconda del rapporto massa/carica (m/z) che caratterizza ogni molecola. Ci sono due modalità che permettono di selezionare i frammenti: la modalità SIM (Singol Ion Monitory) che si focalizza su un unico ione, idonea quindi per l'analisi quantitativa; la modalità SIM (Singol Ion Monitory) che si focalizza su un unico ione, idonea quindi per l'analisi quantitativa; la modalità full SCAN (Scansione) che permette l'analisi delle masse a partire da un valore minimo ad uno massimo favorendo l'analisi quantitativa[34]. L'analisi dei campioni di Caffi è stata condotta in modalità SCAN da massa 40 a 600 con una velocità di 1.9 scans/sec.. Il fascio di ioni proveniente dall'analizzatore viene convertito in segnali elettrici da un trasduttore, poi viene amplificato e digitalizzato. I dati sono stati elaborati usando il software Xcalibur 1,4. Ciò che si ottiene è un cromatogramma definito *cromatogramma degli ioni totali (TIC)*. In ordinata è presente il segnale dato dal rivelatore ovvero le quantità di ioni di ciascuno

spettro di massa vengono sommate e diagrammate in funzione del tempo di eluizione riportato in ascissa[28]. Ad ogni picco cromatografico corrisponde uno spettro di massa nel quale è possibile osservare la frammentazione, per esempio, di un particolare acido grasso. Ogni composto costituente il legante (acido grasso, acido dicarbossilico, glicerolo, ecc.) quando giunge alla sorgente si frammenta in maniera caratteristica. Si viene a creare quindi uno spettro di massa che è l'impronta digitale della molecola indagata e di conseguenza più facile è l'identificazione. Di seguito viene riportato come esempio lo spettro di massa dell'acido palmitico (Acido esadecanoico) come metil estere (per la derivatizzazione con TMAH) (fig). Tra i picchi caratteristici è possibile individuare lo ione molecolare $m/z=270$ che corrisponde al peso molecolare dell'acido grasso insaturo. I segnali a $m/z=239$ ($[M-31]^+$) e $m/z=74$ ($O-CH_3$) confermano la presenza di un estere metilico, indicanti rispettivamente la perdita di un gruppo metossi (o metossile) e il riarrangiamento di McLafferty tipico per i metil esteri (fig) [85][86]. Questo riarrangiamento avviene nel momento in cui i metil esteri, in forma gassosa, vengono ionizzati dalla sorgente (ionizzazione ad impatto elettronico). Mediante uno stato di transizione a sei termini, l'H legato al carbonio in γ al $C=O$, si trasferisce all'ossigeno carbonilico. Contemporaneamente il legame C-C (α , β rispetto al carbonile) si rompe.

Fig. Spettro di massa dell' Acido esadecanoico metil estere, (acido palmitico) (a sinistra); Schema generale del riarrangiamento di McLafferty (a destra)

2.3.5.1 ANALISI Py-GS-MS DEI LEGANTI LIPIDICI: RAPPORTI MOLARI TRA ACIDI GRASSI

I leganti maggiormente utilizzati nel corso della storia della pittura ad olio sono l'olio di lino, l'olio di papavero e l'olio di noce. Questi sono costituiti per la maggior parte da una miscela di trigliceridi (ottenuti dall'esterificazione della glicerina con degli acidi grassi saturi e insaturi) e in minor parte da acidi grassi liberi (0,5-2% del peso totale dell'olio), acqua (0,1-0,2%), sostanze coloranti (beta-carotene o clorofilla che ossidati risultano essere la causa dell'ingiallimento dell'olio), steroli, fosfatidi e sostanze mucillaginose come lecitina e fosfolipidi presenti solo negli oli vegetali (costituiscono l'1% del peso totale), cere, alcoli triterpenici, tocoferoli (agenti antiossidanti 0,1% importanti nel processo di essiccazione dell'olio) e metalli legati a composti organici, come ferro, rame, manganese, piombo, zinco e cadmio (catalizzatori del processo di ossidazione dell'olio) [82]. Perché un olio possa essere definito siccativo e che quindi da una consistenza viscosa, a contatto

con l'aria, possa formare un film indurito, deve contenere un quantitativo di acidi grassi insaturi pari o superiore al 66% (tab) [77]. La reattività degli oli con l'ossigeno, dipende dalla presenza di queste insaturazioni. Nel caso dell'olio di lino la velocità di indurimento è più elevata rispetto agli altri oli per l'alta concentrazione di acido linolenico (acido grasso con maggior insaturazione).

Tab.1 Acidi grassi contenuti nell'olio fresco, con le relative percentuali in olio di lino, olio di papavero e di noce [77]

| Oli | Acidi grassi (% sugli acidi grassi totali) | | | | |
|------------------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|
| | Acido palmitico (C16) | Acido stearico (C18) | Acido oleico (C18:1) | Acido linoleico (18:2) | Acido linolenico (C18:3) |
| Olio di lino | 4-10 | 2-8 | 10-24 | 12-19 | 48-60 |
| Olio di papavero | 9-11 | 1-2 | 11-18 | 69-77 | 3-5 |
| Olio di noce | 3-8 | 0,5-3 | 9-30 | 57-76 | 2-16 |

L'essiccazione è un processo spontaneo, auto catalitico, dove l'ossigeno atmosferico va a interagire con gli acidi grassi insaturi con la successiva formazione di radicali. Il meccanismo quindi è quello di una reazione radicalica a catena con fase di iniziazione, propagazione e terminazione (fig), reazione che può durare anche un centinaio di anni.

Fig. Meccanismo di iniziazione e propagazione della reazione autoradicalica

Questo meccanismo viene influenzato da numerosi fattori come lo spessore del film, la luce, la disponibilità di ossigeno, la presenza di determinati ioni metallici nei pigmenti [77][83]. Alcuni ioni metallici (come quelli del cobalto, piombo, manganese, ferro e rame. Quest'ultimo interagisce anche nella fase di terminazione [77]) infatti, possono catalizzare la reazione ossidativa in quanto, presentando più stati di valenza, coinvolgono gli idroperossidi o gruppi metilenici adiacenti a doppi legami in reazioni di ossido riduzione anche in assenza di ossigeno [77].

La fase di invecchiamento/degrado dell'olio (auto-ossidazione) comincia con la fase di essiccamento, in quanto alcune reazioni non contribuiscono alla formazione di nuovi legami del reticolo polimerico ma alla rottura di legami già esistenti. Questo comporta la nascita di molecole con basso peso molecolare come aldeidi, chetoni e alcoli (sostanze volatili) e acidi dicarbossilici come gli acidi azelaico (il più abbondante), suberico, sebacico e vari idrossiacidi.

Nel film pittorico indurito possono dunque essere presenti trigliceridi coinvolti nel network polimerico, acidi dicarbossilici, acidi grassi liberi e mono- e di-gliceridi dovuti alla parziale idrolisi dei legami esterei dei trigliceridi, carbossilati metallici (sapone metallici, ottenuti dalla reazione fra acidi grassi liberi e ioni dei pigmenti costituenti il film pittorico[77][82][22]) e diidrossiacidi e idrossiacidi (prodotti della reazione di idrossilazione che interessa i doppi legami degli acidi grassi). Sono presenti anche acidi grassi saturi quali acido palmitico e stearico in quanto non avendo insaturazioni non partecipano alla reazione di ossidazione.

Nel momento in cui si esegue l'analisi di un campione proveniente da una pittura ad olio, con gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa, ne risulta un cromatogramma che riporta i segnali degli acidi grassi sotto forma di composti più volatili (ad esempio esteri metilici o trimetil silani in base al tipo di derivatizzazione indotta).

Inoltre per gli oli tradizionali, calcolando il rapporto molare fra alcuni acidi grassi è possibile ottenere delle indicazioni sia sulla tecnica di realizzazione della stesura pittorica (ad olio, a tempera, tempera grassa - L'uovo infatti è un legante proteico ad alto contenuto lipidico), sia sulla natura del legante oleoso (olio di lino, olio di papavero, di noce) e sia sul grado di invecchiamento del medium stesso.

- Il rapporto molare fra acido azelaico (prodotto principale della reazione di ossidazione) e acido palmitico (acido grasso saturo che non prende parte alla reazione di ossidazione), $2C_9/C_{16}$, denominato anche A/P permette non solo di avere un' indicazione sul grado di invecchiamento del legante (valore >1, direttamente proporzionale all'aumentare dell' acido dicarbossilico) ma pure di verificare se la presenza di acidi grassi siano dovuti all'utilizzo di un legante oleoso, di un legante proteico (uovo) o dalla mescolanza dei due (tempera grassa). Nel primo caso il quantitativo di acidi dicarbossilici formati durante il processo di ossidazione è maggiore [77][21].

È da considerare comunque che il rapporto $2C_9/C_{16}$, può essere influenzato dal livello di polimerizzazione, degradazione, ossidazione del legante, dall'età del dipinto, dal pre-riscaldamento dell'olio e dall'interazione con i pigmenti della stesura pittorica [78][86].

Tab. Indicazione del valore attribuito al rapporto acido azelaico/acido palmitico [78]

| | Legante proteico (uovo) | Tempera grassa | Legante oleoso |
|-----|----------------------------|----------------|----------------|
| A/P | <1 | da 0,3 a 1 | >1 |

- Il rapporto tra l'abbondanza di acido palmitico e acido stearico (denominato rapporto P/S, o C_{16}/C_{18}) invece, dà indicazione sul possibile olio siccativo utilizzato come legante nelle pitture ad oli tradizionali. Essendo due acidi carbossilici che non prendono parte alla reazione di ossidazione per la mancanza di doppi legami, il loro rapporto rimane abbastanza costante nel tempo [78]. In tabella, vengono riportati i valori di P/S indicativi per gli oli siccativi tradizionali e l'eventuale presenza di rosso d'uovo [78][86].

Tab. Indicazione del valore attribuito al rapporto acido palmitico/ acido stearico secondo J. S. Mills [79].

| | Olio di lino | Olio di noce | Olio di papavero | Rosso d'uovo |
|-----|--------------|--------------|------------------|--------------|
| P/S | 1-2 | 2-3 | 3-8 | 2,5-3,5 |

- Un altro parametro che quantifica il grado di invecchiamento dell'olio è il rapporto acido oleico/acido stearico O/S. L'acido oleico dovrebbe essere presente in basse quantità in quanto fa parte al processo ossidativo grazie alla reattività dell'unico doppio legame che possiede. Il rapporto O/S quindi dovrebbe essere compreso tra 0,1-0,2 in una pittura ben essiccata [78][86].

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

Lo scopo di questo studio è il confronto fra tecniche analitiche invasive e non invasive. I dipinti quindi sono stati preliminarmente indagati, con un approccio non invasivo tramite riflettografia infrarossa e misure IR con strumentazione portatile, per poi comparare i dati ottenuti con le successive indagini invasive ma non distruttive (microscopia ottica ed elettronica con microsonda EDS) e micro-invasive (micro-spettrometria infrarossa e pirolisi gascromatografia con spettrometro di massa).

Sono stati analizzati i seguenti dipinti:

- *Veduta di Parigi presa dal palazzo del Louvre*
- *Scena di Carnevale a Roma*
- *Caffè al Cairo*

I risultati conseguiti sono riportati di seguito.

3.1 Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre (1855)

3.1.1 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI NON INVASIVE

3.1.1.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

Fig. Riflettografia infrarossa del dipinto *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre (1855)* con indicazione delle aree in cui appare maggiormente visibile il disegno preparatorio.

La riflettografia infrarossa evidenzia un disegno preparatorio, realizzato con due procedure di lavoro distinte. Caffi alterna il disegno a mano libera con linee tracciate mediante l'aiuto di un possibile righello o squadra. Nel 1842 Bonajuto Del Vecchio nel suo trattato *Sul modo di dipingere, di dorare, di verniciare, di stuccare e di tingere* nella prima sezione del primo capitolo elenca gli strumenti che occorrono al pittore e si trova scritto:

“ [...] una busta di buoni compassi, una squadra ed un semicircolo d'ottone, su di cui sieno incise le gradazioni. I pittori adoperano questi istrumenti per formare dei bozzetti, i quali poi servono a trasportare regolarmente il pensiero ivi indicato e corretto [...]” a questi aggiunge molte righe

piuttosto elastiche di diverse grandezze, rette, angolari, curve, circolari ecc. realizzate con legno di noce o di abete.

Questi strumenti molto probabilmente sono stati utilizzati per l'esecuzione delle linee, osservabili nel cielo, normali fra loro e perfettamente rettilinee. Queste definiscono una quadrettatura (fig.na), metodo necessario per riportare in un formato più grande un'immagine già realizzata con dimensioni inferiori. Si può ipotizzare quindi che questo dipinto sia stato eseguito in studio. Sempre con le stesse strumentazioni è stata realizzata la linea di costruzione della prospettiva (fig.nb) e alcune linee portanti che definiscono gli edifici (fig.nc).

Il pittore riserva il tratto libero invece per crearsi una traccia sommaria del contorno degli edifici, uno schizzo sicuro, dal tratto veloce che con pochi segni definisce anche la tridimensionalità di elementi architettonici come una cupola (fig.). Questo modo di lavorare è tipico di un artista paesaggista, abituato a prendere appunti durante i suoi viaggi.

In entrambe le due modalità, il tratto ha uno spessore costante e scuro, eseguito con gessetto nero o carboncino. Del Vecchio inserisce tra gli strumenti del disegno il lapis piombino, lapis nero, lapis rosso, l'ematita sanguigna, il gesso da stuccatori e il bistro. Pure Marcucci nel suo trattato del 1833 descrive la composizione del lapis nero come un *"[...] composto di ossido nero di ferro e parti bolari o argillose, untuose al tatto come la steatite. Il medesimo ci viene dalla Spagna ma ve n'è anche in Francia. Se ne fa anche dell'artefatto, composto con la segatura di lapis, nero carbone e nero fumo calcinato [...]"*

Fig. Contorno sommario dell'orizzonte, delineato dagli edifici eseguiti a mano libera

Fig. particolare del disegno della cupola eseguita a mano libera

Nella figura nc-d invece, è possibile notare come durante l'esecuzione dell'opera siano stati apportati dei cambiamenti (ripensamenti).

Fig. Particolari della riflettografia IR nella quale è visibile: a) la quadrettatura b) linea di costruzione della prospettiva c) ripensamento dell'artista nell'esecuzione del monumento d) ripensamento dell'artista nell'esecuzione del campanile. Le aree c,d sono state messe a confronto con la relativa immagine in luce bianca.

L'identificazione delle tracce del disegno preparatorio è possibile grazie alla presenza di una preparazione chiara e l'utilizzo di un colore che assorbe la radiazione infrarossa [9][109].

3.1.1.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

Come precedentemente accennato (Cfr. 2.2.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE), le modalità di acquisizione degli spettri infrarossi con r-FTIR sono state ottimizzate in funzione di almeno due parametri:

- La distanza di acquisizione del segnale
- La morfologia della superficie investigata

A tal proposito è stato scelto il dipinto *Veduta di Parigi presa dal palazzo del Louvre* perché presenta una superficie ampia con aree morfologicamente disomogenee dovute alla tecnica esecutiva: si trovano infatti zone in cui la pennellata risulta piatta in altre invece materica.

Le prime acquisizioni sono state effettuate in due specifiche aree del cielo (F1-2 e F1-3) dove le diverse tipologie pittoriche erano chiaramente visibili fig.

Fig. Punto di acquisizione F1-2

Fig. Punto di acquisizione F1-3

Si è valutata poi la qualità degli spettri infrarossi variando la distanza dello strumento dalla superficie pittorica liscia; sono stati inizialmente raccolti gli spettri ponendo lo strumento ad una distanza maggiore del punto di focalizzazione del fascio infrarosso. Successivamente si è avvicinato lo strumento fino a raggiungere la focalizzazione del fascio che corrisponde ad una posizione in cui un distanziatore di 15 mm, di cui è munito lo strumento, appoggia delicatamente sulla superficie di analisi. Gli spettri acquisiti a distanze diverse da quelle di focalizzazione figura n, presentano bande meno intense rispetto a quelle relative agli spettri raccolti a 15 mm (con distanziatore). Allontanandosi dalla distanza di focalizzazione o aumentando quindi la distanza strumento/dipinto, il rilevatore raccoglie una frazione minore della radiazione riflessa dando così origine a bande meno intense.

Fig. Confronto fra spettri in riflessione acquisiti ad una distanza di 15 mm, F1-bis (rosso) e ad una distanza maggiore di 15 mm F1-1 (nero).

Mantenendo la distanza ottimale di acquisizione, 15 mm, gli spettri raccolti da una superficie planare, (Fig.) presentano un minor rapporto segnale/rumore (S/N) rispetto a quelli raccolti da una superficie scabra.

Fig. Confronto fra spettri in riflessione acquisiti da una superficie planare F1-2 (rosso) e da una superficie scabra F1-3 (nero)

Sulla base di questi risultati preliminari, le successive acquisizioni degli spettri sono state acquisite seguendo queste modalità operative:

- distanza di 15 mm (focalizzazione del fascio Ir sulla superficie) tra la superficie del dipinto e il detector dello strumento
- minima rugosità della superficie da investigare.

Gli spettri acquisiti con queste modalità nell'area del cielo mostrano un segnale allargato con andamento a derivata, attribuibile allo stretching del gruppo carbonile intorno ai 1747 cm^{-1} . Per questo tipo di distorsione spettrale, originata dalla riflessione speculare, è possibile applicare la trasformata di Kramers-Kronig (KKT), operazione che, in questo caso, mette in evidenza la copresenza di due carbonili aventi diverso intorno chimico. Si trova infatti una banda a 1733 cm^{-1} , C=O dell'estere che potrebbe essere dovuto alla presenza di nuovi composti di ossidazione (chetoni, esteri, lattoni) di una sostanza terpenica. Non si può escludere però la presenza di estri lipidici del legante pittorico (legante oleoso) o costituenti addizionali nella composizione delle vernici per il restauro presenti in commercio visto che la restauratrice Alda Bertoncetto afferma di aver utilizzato la sola vernice per la stesura dello strato di protezione. Alcune vernici della ditta Lefranc infatti che attualmente sono in commercio contengono cere o oli [89].

Una seconda banda a 1713 cm^{-1} , attribuibile allo stretching C=O di un gruppo acido insieme alla presenza di segnali dei bending C-H a 1457 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} (con trasformata KKT), confermano la presenza della vernice terpenica. Altri segnali nella regione di finger-print a 1253 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} (stretching C-O), e CH_2 alifatici a 2976 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} nello spettro tal quale, a 2933 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} nello spettro trasformato confermano la sostanza terpenica come la possibile presenza di sostanze lipidiche.

Considerando lo spettro a cui è stata applicata la trasformata di Kramers-Kronig, emergono due deboli bande a 1638 cm^{-1} e una spalla a 1543 cm^{-1} che indicano rispettivamente gli stretching C=O e bending C-N-H di una sostanza proteica.

A circa 1406 cm^{-1} e 680 cm^{-1} , sono presenti due picchi rovesciati per effetto Reststrahlen, dovuto sempre alla riflessione speculare e attribuibili rispettivamente agli stretching asimmetrici dei

carbonati e ai bending nel piano dei legami O-C-O [14] [75]. Questi due segnali possono indicare la presenza di carbonato di piombo. Non sono visibili però bande di overtones dei carbonati intorno a 2400 cm^{-1} e di combinazione a circa 1730 cm^{-1} . Attraverso l'analisi in riflessione, toni di combinazione (somma o differenza di bande fondamentali) e overtones (multipli di bande fondamentali) causati dalla riflessione diffusa, risultano solitamente più evidenti rispetto ad un'analisi in trasmissione o in riflessione-assorbimento. Quando però la superficie di un dipinto è trattata con della vernice, liscia e lucida, che comporta una prevalente riflessione speculare, le bande di overtones tra i 1700 e 2800 cm^{-1} , non risultano visibili[11]. Per quanto riguarda invece overtones a circa 4300 cm^{-1} , non sono stati identificati poiché le acquisizioni sono state effettuate nel range di $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.

Un altro caso di effetto Reststrahlen è dato dall'inversione dei picchi del blu oltremare ($\text{Na}_{6-10}\text{Al}_{6-10}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) a 990 cm^{-1} attribuibile allo stretching asimmetrico della struttura Al,Si-O_4 [11][112] e a 455 cm^{-1} dei bending Si-O [14], pigmento che donerebbe la tonalità azzurra all'area del cielo indagata. L'assenza dell'assorbimento a circa 2340 cm^{-1} (stretching asimmetrico del diossido di carbonio) conferma la natura artificiale del pigmento [11].

Fig. Spettro in riflessione acquisito nell'area F1-2 (nero); spettro in trasmittanza ottenuto applicando allo spettro F1-2 l' algoritmo di Kramers Kronig; Ad entrambi gli spettri è stato diminuito il rapporto segnale/rumore mediante un'applicazione inclusa nel software OPUS 7.0 (smooth 21).

Gli spettri acquisiti nell'area del prato, rispettivamente in una zona d'ombra (dal colore verde più scuro spettro F2-1), e in una zona al sole (dal colore verde più chiaro, spettro ed F2-2, sono molto simili a quelli sopra descritti (spettro Fxxx) anche se la banda attribuita al bianco di piombo a 678 cm^{-1} risulta più debole. Compare invece un segnale intenso a 2090 cm^{-1} , attribuibile allo stretching $\text{C}\equiv\text{N}$ del blu di Prussia.

Fig. Spettro in riflessione acquisito nell'area F2-1 (nero); spettro in trasmittanza ottenuto applicando allo spettro F2-1 l' algoritmo di Kramers Kronig; Ad entrambi gli spettri è stato diminuito il rapporto segnale/rumore mediante un'applicazione inclusa nel software OPUS 7.0 (smooth 21).

Per quanto riguarda lo spettro F3, presenta segnali che possono essere paragonati allo spettro già interpretato F1-2, come quelli in riferimento al carbonile estereo (applicando allo spettro la trasformata KKT si trova il segnale a 1737 cm^{-1}) e alla resina terpenica (2940 cm^{-1} , 2862 cm^{-1} , 1715

cm⁻¹ e 1255 cm⁻¹). La presenza del segnale a 1416 cm⁻¹ potrebbe indicare lo stretching dei carbonati.

Fig. Spettro in riflessione F3 acquisito in un particolare rosa del dipinto

Considerando lo spettro F4-1 (particolare azzurro-verde) non sono presenti segnali particolarmente evidenti se non quelli a cui è già stata data un'attribuzione. Si rimanda quindi a quanto detto per lo spettro F2-1.

| Sigla dell'area di acquisizione e tonalità indagata | Possibili materiali impiegati |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| F1-2 (azzurro) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, oltremare artificiale, bianco di piombo. |
| F2-1 (verde scuro) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, oltremare artificiale, blu di Prussia. |
| F2-2 (verde chiaro) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, blu di Prussia, oltremare artificiale, bianco di piombo. |
| F3 (rosa) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, terre rosse, bianco di piombo. |
| F4-1 (azzurro-verde) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, blu di Prussia, oltremare artificiale. |

3.1.2. STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI INVASIVE

Dopo aver acquisito i risultati con tecniche non-invasive, si riportano i risultati ottenuti con tecniche invasive.

3.1.2.1. SEZIONI LUCIDE, μ -FTIR, SEM-EDS

I. CAMPIONE F1

Fig, Campione F1, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 200x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| a | traslucido | xxx | --- | Sostanza polisaccaride |
| b | azzurro | xxx | 5-25 | Bianco di piombo, blu oltremare, sostanza oleosa, carbossilati |
| c | traslucido | --- | --- | Vernice terpenica |

Dall'osservazione delle sezioni lucide al microscopio ottico in luce bianca si può notare la presenza di due strati: lo strato *a* è il supporto di cartoncino, lo strato *b* la stesura pittorica. Lo strato superficiale *c*, già caratterizzato con r-FTIR, non è visibile nella sezione.

L'analisi EDS condotta con FEG-ESEM dello strato *a* rivela una grande quantità di carbonio e ossigeno ascrivibile al materiale organico del supporto. Adesa direttamente sul supporto vi è una stesura pittorica di bianco di piombo ($2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$) individuato dalla caratteristica fluorescenza bianco-azzurro visibile nella foto (Fig.) realizzata in luce UV [9], dai caratteristici segnali del Pb ottenuti dall'indagine EDS e dalla forma esagonale [75] del cristallo indagato visibile dall'immagine BSE in Fig.n. Questo pigmento è mescolato con del blu oltremare ($\text{Na}_{6-10}\text{Al}_{6-10}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) identificato dalla presenza degli elementi principali Na, Al, Si, S e Ca, K, attribuibili alla presenza di calcite e alluminosilicati di sodio ricchi in potassio [73].

Fig. Microfotografia in elettroni retro diffusi (ingrandimento 8000x) (a sinistra) e analisi EDS degli elementi (a destra) dello strato b azzurro del campione F1.

Dal μ -FTIR risultano, nello strato *a*, lo stretching ν C=O a 1707 cm^{-1} e bending dei CH_2 a 1455 e 1371 cm^{-1} , riconducibili ad una vernice terpenica (probabilmente residui dello strato *c*). Sono visibili inoltre le bande dell'ammide primaria (stretching C=O) e secondaria (bending C-N-H) rispettivamente a 1659 cm^{-1} e a 1541 cm^{-1} . La presenza di gruppi ammidici è confermata dagli stretching N-H a 3343 cm^{-1} . Si notano pure gli stretching C-H₂ a 2928 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} . Queste bande sono ascrivibili ad una sostanza proteica probabilmente utilizzata per la realizzazione dell'originale cartoncino intelato di supporto oppure potrebbe essere dovuta ad un residuo dell'intervento di restauro che ha interessato il supporto stesso. Inoltre, la banda larga ed intensa a 3343 cm^{-1} riconducibile agli stretching del gruppo O-H, unitamente agli assorbimenti di stretching

C-O tra i 1200-1000 cm^{-1} indicano la presenza di una sostanza polisaccaridica, il supporto cartaceo.

Fig. Spettro infrarosso raccolto dallo strato *a* corrispondente al supporto

Lo strato *b* presenta gli assorbimenti degli stretching C-H₂ alifatici a 2927 e 2852 cm^{-1} , a 1738 cm^{-1} stretching del carbonile estereo dovuto probabilmente all'uso di un legante oleoso e a 1526 cm^{-1} stretching asimmetrico dei legami COO⁻ dei carbossilati. Quest'ultimi sono originati dall'idrolisi dei gruppi dell'estere ad opera dei pigmenti presenti nello strato pittorico, in questo caso il bianco di piombo [84].

I segnali a 3536 cm^{-1} e a 1390 cm^{-1} rispettivamente di stretching O-H e stretching asimmetrici dei carbonati, possono essere attribuiti al bianco di piombo. Tracce di sostanza proteica (vedi Fig.) sono state rinvenute durante l'analisi dello strato *b* (assorbimenti dei gruppi O-H a 3286 cm^{-1} , stretching C=O a 1648 cm^{-1} , bending C-N-H a 1538 cm^{-1} e dei bending dei C-H a 1467 e 1417 cm^{-1}).

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico azzurro *b*

Fig Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico azzurro *b*

Lo spettro infrarosso fig. dello strato *c* mostra bande a 1706 cm^{-1} , zona dello stretching dei gruppi carbonili, a 1456 e 1378 cm^{-1} il bending dei CH₂, a 2932 e 2871 cm^{-1} lo stretching dei CH₂ alifatici e a 3347 cm^{-1} lo stretching degli ossidrili. Gli assorbimenti indicano la presenza di una vernice terpenica, ma in corrispondenza dello stretching C=O, il segnale sembra sdoppiarsi, mostrando un picco a circa 1724 cm^{-1} . Questo conferma quanto già osservato mediante analisi non invasiva in riflessione. Le bande dello stretching C-O appartenenti sia alla sostanza terpenica che ad una possibile sostanza lipidica, potrebbero essere mascherate dai segnali tra i 1200-1000 cm^{-1} attribuiti ad una sostanza polisaccaridica (identificata pure per gli stretching dei O-H a 3600-3200 cm^{-1}) probabilmente residuo di fibre provenienti dal supporto.

Fig. Spettro raccolto dallo strato di vernice *c*

II. CAMPIONE F2

Fig, Campione F2, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 500x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Verde scuro | x | -- | Giallo di cadmio, blu oltremare, blu di Prussia, bianco di piombo, terre rosse, terre brune, cinabro, lacca rossa supportata da ossidi di Sn, quarzo o vetro, silico-alluminati, legante oleoso, acidi grassi liberi, carbossilati. |
| b | Verde chiaro | xx | 0-30 | Giallo di cadmio, blu oltremare, blu di Prussia, bianco di piombo, terre rosse, terre brune, cinabro, lacca rossa supportata da ossidi di Sn, quarzo o vetro, silico-alluminati, legante oleoso, acidi grassi liberi, carbossilati. |
| c | traslucido | xxx | -- | vernice terpenica |

La stratigrafia è costituita da due strati pittorici e uno strato superficiale di protezione la cui fluorescenza rivela la sua natura organica verificata con μ -FTIR.

Lo strato *a* contiene una miscela di pigmenti, capaci di impartire la tonalità verde finale. In particolare l'indagine EDS certifica la presenza di un pigmento giallo (CdS, giallo di cadmio sulla base dei segnali di S e Cd) e due pigmenti blu: in maggior quantità il blu oltremare artificiale (per la presenza di Na, Al, Si, S, K, Ca) e il blu di Prussia, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (per la presenza di solo Fe). L'ulteriore presenza di Pb è riconducibile al bianco di piombo. La colorazione più calda dello strato *a* è conferita dalla presenza di pigmenti rossi: terre rosse naturali (Fe_2O_3) identificate per il picco principale del Fe e per gli elementi (minoritari) come arsenico, calcio, silicio costituenti minerali accessori (non presenti nelle terre rosse sintetiche).[90]. In un unico caso la presenza di titanio (fig.), quasi paritaria al Fe, è da imputare al probabile contenuto di ilmenite (FeTiO_3) associata, in molti casi, all'ossido di ferro [80]. I minerali contenenti titanio sono comuni nelle rocce e nel suolo. In alcune particelle, gli elementi Fe, Mn, Al e Si (rispettivamente ossidi ferrici, biossido di Manganese e impurezze argillose) definiscono la presenza di terre brune; È stato inoltre identificato anche cinabro, HgS, (segnali caratteristici risultano essere Hg e S).

Fig. analisi EDS degli elementi della terra rossa con probabile ilmenite(a sinistra); terra d'ombra identificata per i segnali di Fe, Mn, As, Al, Si (a destra). In entrambi gli spettri gli segnali di piombo indicano la presenza di bianco di piombo, pigmento base costituente la matrice.

La presenza poi di carbonio e stagno in molte delle particelle rosse costituenti lo strato, fanno pensare ad una lacca rossa stabilizzata da ossidi di stagno (SnO_2), entrata in commercio tra la fine del XVIII secolo e l'inizio del XIX sec. [19]. Alcune particelle assumono colorazione rosata se esposte alla luce UV, alte invece rimangono di un colore rosso intenso. Questa reazione alla luce ultravioletta potrebbe indicare rispettivamente la possibile presenza di lacca di cocciniglia o Kermes [15][24][19]. Lorenzo Marcucci, dedica nel suo trattato *Saggio analitico chimico sopra i colori minerali e sul modo di procurarsi gli artefatti gli smalti e le vernici* del 1833, il primo capitolo della parte terza alla cocciniglia dove scrive:

“ Il suo uso si è molto esteso tanto per la tintura quanto per la pittura, procurandoci il bel carminio, e le lacche fatte con la decozione della medesima nell'acqua, ove si ritrova sospesa la parte colorante che si fa abbracciare dall'allumina o dall'ossido di stagno.

Questa decozione è cremisi tirante al violetto, soffre qualche variazione secondo i reagenti che vi si uniscono, perché se si pone: [...] la soluzione di nitrato di stagno il stagno produce un precipitato rosso; con la soluzione di nitro muriato di stagno, il precipitato è di un bel color porpora; Con la soluzione di muriato ossigenato di stagno il precipitato verrà più vivo.”

Fig. Due esempi di lacche rosse riscontrate nello strato *a* aventi diversa fluorescenza.

In basso: Immagine MO in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3, ingrandimento 1000x (a sinistra), microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 2000x (in centro) e analisi EDS degli elementi (a destra) delle particelle rosse presenti nello strato *a* del campione F2. L'analisi elementare e la fluorescenza rosata e rosso intenso delle particelle nell'immagini in alto indicano la presenza di lacche di cocciniglia o kermes. In basso la fluorescenza rosata della particella esaminata corroborata dall'analisi elementare identifica nello strato pittorico *a* la presenza di una lacca di cocciniglia o Kermes supportata da ossidi di stagno. I segnali del Pb visibili in entrambi gli spettri EDS sono ascrivibili alla presenza di bianco di piombo, particelle bianche all'immagine BSE, visibili attorno alle lacche;

È stato rilevato infine del Ba indicante la barite (Ba SO_4), alcune particelle di silico-alluminati (possibile caolino) e Si attribuibile a quarzo o vetro. Da come scrive il pittore siciliano Giuseppe Errante nel 1817 nel suo *Saggio sui colori*, quarzo o vetro venivano macinati nei bianchi, negli impasti per ottenere le velature e in alcuni pigmenti come il mummia ed il bitume per accelerarne l'essiccamento [67]. Lo strato *b* ha stessa composizione dello strato *a*.

Fig. Immagine MO in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3, ingrandimento 1000x (a sinistra), microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 2000x (in centro) e analisi EDS degli elementi (a destra) della particelle trasparente presente nello strato b del campione F2. L'analisi elementare della particella e il colore scuro nell'immagine BSE (corrispondente a elementi leggeri dal basso numero atomico) indicano la presenza di quarzo o vetro. Nelle immagini al MO e BSE è visibile pure una lacca rossa supportata da ossidi di stagno di cui non viene riportato lo spettro EDS.

Analizzando la sezione stratigrafica con analisi infrarossa, si può vedere come lo spettro relativo allo strato a verde scuro, confermi la presenza del legante oleoso ($2925, 2851, 1736 \text{ cm}^{-1}$), dei carbossilati ($1529, 1417 \text{ cm}^{-1}$) e del bianco di piombo ($3533, 1427 \text{ cm}^{-1}$) già riscontrati nella stesura pittorica del campione F1. In aggiunta è presente il segale a 1711 cm^{-1} per lo stretching dei C=O acidi degli acidi grassi liberi formati durante il processo di idrolisi dei trigliceridi [74]. Sono visibili pure dei silicati (stretching Si-O-Si tra i $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$) e il blu di Prussia con il caratteristico assorbimento a 2089 cm^{-1} riconducibile allo stretching $\text{C}\equiv\text{N}$, come conferma di quanto osservato dall'analisi infrarossa in riflessione ed EDS.

Fig. n Spettro raccolto dallo strato pittorico verde scuro a

Le bande di assorbimento che descrivono lo strato pittorico verde chiaro b risultano essere le stesse osservate nello spettro in Fig.n (strato a). Pertanto, per la caratterizzazione dei pigmenti e leganti, si veda quanto scritto sopra.

Lo strato c, contiene vernice terpenica, caratterizzata dalle tipiche bande di assorbimento IR già riscontrate durante lo studio del campione F1 strato c.

III. CAMPIONE F3

Fig, Campione F3, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 200x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| strato | colore | UV | spessore (μm) | descrizione e composizione |
|--------|--------|----|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | rosa | xx | --- | Bianco di piombo, terre rosse, terre gialle, cinabro, blu oltremare, caolino, barite, quarzo, lacca rossa supportata da ossidi di Sn, sostanza oleosa, acidi grassi a catena corta, carbossilati |

| | | | | |
|---|------------|-----|-----|-------------------|
| b | traslucido | xxx | --- | Vernice terpenica |
|---|------------|-----|-----|-------------------|

La sezione stratigrafica del campione F3 è costituita da un unico strato pittorico e dallo strato superficiale di vernice. La pellicola pittorica contiene principalmente bianco di piombo caratterizzato dal segnale del Pb e dalla presenza di possibili impurità argillose (Al, Si) addizionate al pigmento bianco come adulteranti. Sempre nel trattato di Marcucci del 1833 si trova in riferimento al bianco di piombo che “ [...] *Le biacche di commercio sono di tre qualità: vi è quella di Venezia, quella di Plaiter e quella di Kremnitz: tutte sono carbonati di piombo, e variano soltanto nel grado di purità, contenendo la maggior parte una porzione o di terra argillosa, o di terra pesante (o sia barite).*”

Il bianco di piombo risulta mescolato con dei pigmenti rossi che donano la colorazione rosata allo strato. Sono stati individuati cinabro (HgS) e terre rosse naturali (Fe, As, Si, Al, Ca, Mg, K) [90] e terre gialle (FeO·OH·nH₂O), della lacca rossa probabilmente di cocciniglia o Kermes stabilizzata da ossidi di Sn. Sono inoltre presenti omogeneamente su tutto lo strato dei granuli di blu oltremare artificiale, quarzo o vetro (presenza di Si), caolino (Al e Si) e barite (presenza di Ba e S).

Tab. Spettri EDS raccolti dallo strato α

L'indagine infrarossa indica che lo strato pittorico rosa α , potrebbe contenere un legante oleoso (2929, 2856, 1737 cm⁻¹), acidi grassi liberi dovuti al processo di degrado del legante stesso (stretching C=O a 1713 cm⁻¹), carbossilati (1525, 1397 cm⁻¹) bianco di piombo (3537 e 1397 cm⁻¹). Segnali che possono identificare il caolino (Al₂Si₂O(OH)₄) sono visibili a 3699 e 3621 cm⁻¹ riconducibili allo stretching degli ossidrili e bande tra i 1100 e 1000 cm⁻¹ corrispondenti allo stretching asimmetrico del legame Si-O-Si (vedi Fig).

Anche per il campione F3, viene confermata la presenza di uno strato di vernice terpenica, il cui spettro corrisponde con quello riportato per il campione F2 (Fig.n). Si rimanda pertanto a quanto detto precedentemente.

Fig. Spettro raccolto dallo strato pittorico rosa α

IV. CAMPIONE F4

Fig, Campione F1, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 200x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | rosa | xx | --- | Bianco di piombo, terre rosse, cinabro, blu oltremare, caolino, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati |
| b | rosa scuro | x | 5 | Bianco di piombo, terre rosse, blu oltremare, lacca rossa stabilizzata da ossidi di Sn, caolino, sostanza oleosa, acidi grassi a catena corta, carbossilati |
| c | azzurro | x | 45-125 | Bianco di piombo, blu oltremare, blu di Prussia, caolino, terre rosse, nero d'ossa o nero d'avorio, lacca rossa supportata da ossidi di Sn, cinabro, barite, quarzo o vetro, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati |
| d | traslucido | xxx | 0-5 | Vernice terpenica |

Il campione F4 è composto da tre strati pittorici ed uno strato superficiale organico fluorescente se sottoposto a luce UV. La stesura pittorica *a* presenta una colorazione e composizione molto simile allo strato *a* del campione F3, sono stati infatti individuati bianco di piombo e terre rosse, silico-alluminati, oltremare e cinabro.

Dati FEG-ESEM indicano che lo strato *b* molto sottile, deriva da una mescolanza di bianco di piombo, oltremare artificiale, terre rosse e lacche rosse stabilizzate da ossidi di stagno, che conferiscono allo strato una tonalità più scura rispetto alla stesura studiata precedentemente. Nello strato *c* sono stati identificati pigmenti come terre rosse (Fe, As, Si, Al, Ca, Mg, K), cinabro, lacca rossa stabilizzata da ossidi di stagno. È stato rilevato infine il blu di Prussia e un alto contenuto di carbonio in corrispondenza di un granulo nero, dove l'ulteriore presenza di P e Ca indica il fosfato di calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ottenuto dalla calcinazione delle ossa per la produzione del pigmento nero d'avorio o nero d'ossa.

Fig. Microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 2000x (a sinistra) e analisi EDS degli elementi (a destra) della particella nera presente nello strato c del campione F4. L'analisi elementare della particella indica la presenza di nero d'ossa o nero d'avorio.

Le cariche che compongono questo strato pittorico risultano essere particelle incolori di quarzo o vetro, caolino e barite.

Dall'analisi infrarossa il primo strato è costituito dagli stessi segnali ottenuti per lo strato *a* del campione F3. Per la descrizione composizionale di tale stesura pittorica si rimanda quindi a quanto scritto precedentemente.

Lo strato pittorico blu si distingue dallo spettro dello strato precedente solo per la banda del blu di Prussia a 2088 cm^{-1} (stretching $\text{C}\equiv\text{N}$), anche se poco intenso.

Fig. Spettro raccolto dallo strato pittorico azzurro b

Lo spettro dello strato *c*, in Fig.n presenta i tipici assorbimenti di una vernice terpenica già descritti per lo spettro dello strato *c* campione F1. A differenza di quest'ultimo però sono visibili i segnali dello stiramento dei C-O a 1246 , 1176 e 1045 cm^{-1} .

Fig. Spettro raccolto dallo strato di vernice c

3.1.2.2. PIROLISI GASCROMATOLOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

Quest'analisi è stata condotta sul campione F4 per caratterizzare le sostanze organiche presenti e in particolar modo individuare il tipo di legante utilizzato nella pellicola pittorica. Di seguito vengono riportati il cromatogramma degli ioni totali, spettri di massa di alcuni acidi grassi (acido palmitico, stearico ed oleico) e acidi dicarbossilici (acido suberico azelaico) ed una tabella indicante i composti individuati nel cromatogramma con rispettivo tempo di ritenzione e peso molecolare.

Fig. Cromatogramma degli ioni totali (TIC) del campione F4 (*Veduta di Parigi presa dal palazzo del Louvre*) ottenuto dopo derivatizzazione ed analisi Py-GC-MS.

Fig. Spettro di massa dell' acido ottanedioico, dimetil estere (acido suberico)

Fig. Spettro di massa dell' Acido nonanedioico, dimetil estere (acido azelaico)

Fig. Spettro di massa dell' Acido esadecanoico metil estere, (acido palmitico)

Fig. Spettro di massa dell' Acido ottadecanoico metil estere, (acido stearico)

Fig. Spettro di massa dell' Acido 9- ottadecenoico, metil estere (acido oleico)

Tab. Identificazione dei composti del presenti nel campione F4

| Tempo di ritenzione (min) | Peso Molecolare (m/z) | Composti (nome comune) |
|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|
| 4,27 | 172 | Acido nonanoico, metil estere |
| 4,45 | 174 | Acido esanedioico, dimetil estere (acido adipico) |
| 5,06 | 186 | Acido decanoico, metil estere (acido caprico) |
| 5,22 | 188 | Acido Ettanedioico, dimetil estere (acido pimelico) |
| 5,50-5,60 | | tracce di amminoacidi |
| 6,07 | 202 | Acido ottanedioico, dimetil estere (acido suberico) |
| 6,67 | 214 | Acido dodecanoico, metil estere (acido laurico) |
| 6,90 | 216 | Acido nonanedioico, dimetil estere (acido azelaico) |
| 7,54 | 228 | acido tridecanoico, metil estere (internal standard) |
| 7,72 | 230 | Acido decanedioico, dimetil estere (acido sebacico) |
| 8,32 | 242 | Acido tetradecanoico, metil estere, (acido miristico) |
| 9,80 | 270 | Acido esadecanoico metil estere, (acido palmitico) |
| 10,98 | 296 | Acido 9- ottadecenoico, metil estere (acido |

| | | |
|-------|-----|----------------------------------------------------|
| | | oleico) |
| 11,01 | 59 | Acido 15-idrossi-palmitico, metil estere |
| 11,15 | 298 | Acido ottadecanoico, metil estere (acido stearico) |
| 12,52 | 314 | Acido deidroabietico, metil estere |

Nel cromatogramma di figura X si nota la presenza dei principali acidi grassi solitamente presenti nelle pitture aventi un legante lipidico. Sono infatti stati riscontrati (sotto forma di esteri metilici): acidi grassi saturi a catena corta (caprilico C8, nonanoico C9, caprico C10, laurico C12) acidi grassi saturi a catena lunga (miristico C14, palmitico C16, stearico C18), acidi grassi dicarbossilici (adipico 2C6, pimelico 2C7, suberico 2C8, azelaico 2C9, sebacico 2C10), acidi grassi insaturi (acido oleico C18:1).

Per la caratterizzazione qualitativa del legante utilizzato sono stati calcolati i rapporti A/P, P/S e O/S.

Il rapporto molare fra acido azelaico e acido palmitico (A/P) per il campione F4 è pari a 1,3 valore indicante l'esecuzione di una pittura ad olio. Questo parametro dà anche un'indicazione sul processo di invecchiamento dell'olio. Più è elevato (>1) più il medium è ossidato (maggior quantità di prodotti di ossidazione, acido azelaico). Considerando l'influenza che alcuni pigmenti presenti nella stesura pittorica inducono al processo di polimerizzazione del legante, la presenza di bianco di piombo rivelato dalle analisi EDS può aver catalizzato il processo di ossidazione[77].

Il rapporto tra l'abbondanza di acido palmitico e acido stearico (P/S, o C₁₆/C₁₈) è pari a 4,7, valore che presumibilmente indica la presenza di olio di papavero nello strato pittorico [77][20].

Un ulteriore valore legato al grado di invecchiamento dell'olio indicato dal rapporto acido oleico/acido stearico (O/S) è pari a 0,1. Il basso valore conferma la partecipazione dell'acido monoinsaturo al processo ossidativo che ha portato alla formazione e all'invecchiamento del film lipidico.

È stato identificato anche l'acido deidroabietico, acido diterpenico che deriva dal degrado dell'acido abietico, componente delle resine della famiglia delle Pinaceae come la Colofonia indicando la presenza di una vernice[21][23][77]. Durante la fase di preparazione del campione non sempre è stato possibile separare lo strato pittorico dal sottile strato di protezione. Questo

conferma i risultati dalle analisi infrarosse invasive e non invasive che hanno rivelato della resina terpenica nello studio della vernice finale (ultimo strato superficiale).

Inoltre dal cromatogramma sono stati identificati l'acido 15-idrossipalmitico e alcani con numero di atomi di carbonio dispari che indicano la presenza di cera d'api[23], utilizzata o come stabilizzante della pittura lipidica o come componente nella formulazione della vernice di protezione, come precedentemente accennato (Cfr.3.1.1.2 SPETTROMETRIA r-FTIR CON STRUMENTO PORTATILE).

Tab.n Risultati Py-GC-MS del campione F4

| campione | Py-GC-MS | | | | conclusioni |
|----------|----------|-----|-----|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | P/S | A/P | O/S | Altro | |
| F4 | 4,7 | 1,3 | 0,1 | Acido deidroabietico Acido 15-idrossipalmitico | Possibile olio di papavero invecchiato come legante della stesura pittorica, vernice di protezione a base di colofonia e cera come probabile stabilizzante della stesura pittorica o componente addizionale della vernice di protezione. |

3.2 Scena do carnevale a Roma (1837)

3.2.1 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI NON INCASIVE

3.2.1.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

Fig. Riflettografia infrarossa del dipinto Caffè al Cairo (1844) con indicazione delle aree in cui appare maggiormente visibile il disegno preparatorio.

Nella riflettografia infrarossa di *Scena di carnevale a Roma* infatti sono visibili solo alcuni segni del disegno preparatorio. Per esempio, a sinistra dell'immagine (Fig.) sono presenti delle linee di costruzione della prospettiva utilizzate per la realizzazione degli edifici. Esattamente dalla parte opposta, sempre in corrispondenza della struttura architettonica in primo piano, sono presenti dei segni realizzati sicuramente a mano libera (Fig.). Sempre di quest'ultimo tipo sono ulteriori tratti grafici individuati osservando attentamente l'immagine riflettografica. Sebbene non continuativi,

ma visibili in diversi punti dell'immagine, si intuisce la presenza di un disegno sommario, a schizzo, di tutta la scena rappresentata. Si può proporre l'utilizzo di carboncino o gessetto nero per il contrasto che le linee sottostanti la stesura pittorica assumono con lo sfondo e per il tipo di tratto. Quanto detto fino ad ora conferma la tecnica osservata nel disegno preparatorio presente nel quadro *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre*.

Questa indagine permette di osservare sia il ductus della pennellata sia la modalità con cui Caffi ha eseguito l'opera, ovvero la successione temporale con cui ha realizzato i componenti dell'immagine pennellata su pennellata (Fig.).

Fig. Particolari della riflettografia IR nella quale è visibile: a) la linea di costruzione della prospettiva; b) ripensamento dell'artista; c) tratti a mano libera che delineano la posizione del cavallo e della ruota del carro; d) ductus e successione delle pennellate per la realizzazione prima del cavallo e successivamente dei finimenti.

3.2.1.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

La vicinanza dei punti di prelievo alla cornice non ha permesso di effettuare l'analisi con lo strumento portatile in corrispondenza di queste aree che non consentivano la completa aderenza del distanziatore dello strumento al dipinto. Per questo motivo lo studio è stato condotto in cinque aree più accessibili (fig...), di cui quattro risultano riproporre, macroscopicamente, caratteristiche simili alle zone interessate dal campionamento. L'acquisizione dello spettro A6 è stata effettuata in un punto del dipinto dalla tonalità marrone, per poi comparare i risultanti segnali con lo spettro A5 (area gialla).

Lo spettro A1-1 (Fig.n) si riferisce ad un pigmento azzurro, utilizzato per la rappresentazione di una tenda di una piccola terrazza. In riflessione si ottiene un segnale allargato con tipico andamento a derivata centrato a 1752 cm^{-1} attribuibile allo stretching $\nu\text{ C=O}$. Il segnale mostra delle spalle imputabili alla sovrapposizione di carbonili con diverso intorno chimico, la distorsione del picco è dovuta alla riflessione speculare. Si vedono inoltre i segnali di stretching dei CH_2 a circa 2877 cm^{-1} , 2984 cm^{-1} e nella regione di finger-print sono distinguibili i segnali a 1477 cm^{-1} e 1393 cm^{-1} , anch'essi attribuibili a stretching dei CH_2 . Inoltre a circa 2093 cm^{-1} si nota il segnale caratteristico dello stretching $\text{C}\equiv\text{N}$, corrispondente al pigmento blu di Prussia.

A bassi numeri d'onda, si rileva l'intenso assorbimento a 560 cm^{-1} , attribuibile allo stretching $\text{Zn}-\text{O}$ del pigmento bianco di zinco [15].

Lo spettro elaborato tramite l'applicazione della trasformata di Kramers Kronig (KKT), mostra un numero di segnali maggiori. In particolare si osservano due distinti assorbimenti a 1733 cm^{-1} e 1716 cm^{-1} , corrispondenti rispettivamente agli stretching $\nu\text{ C=O}$ estereo ed acido. Sono meglio definiti anche gli assorbimenti corrispondenti agli stretching dei CH_2 a 2953 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} che confermano la presenza di una sostanza terpenica. Viceversa appaiono meno risolti i segnali a 2060 cm^{-1} , ascrivibile allo stretching $\text{C}\equiv\text{N}$ del blu di Prussia e l'assorbimento a bassi numeri d'onda centrato a 584 cm^{-1} del bianco di zinco.

L'effetto della trasformata KKT su questi segnali comporta in generale uno shift a numeri d'onda più bassi, di circa 20 cm^{-1} per i segnali dei carbonili e di circa $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ per il segnale dei CH_2 e di circa 30 cm^{-1} per il segnale del $\text{C}\equiv\text{N}$, mentre si sposta a numeri d'onda maggiore il segnale attribuito al gruppo Zn-O. Tali spostamenti sono imputabili alla riflessione speculare [36].

Fig.n Spettro in riflessione acquisito nell'area A1-1 (a, nero); spettro in trasmittanza ottenuto applicando allo spettro A1-1 l' algoritmo di Kramers Kronig (b rosso); Ad entrambi gli spettri è stato diminuito il rapporto segnale/rumore mediante un'applicazione inclusa nel software OPUS 7.0.

L'acquisizione A4-1bis, che corrisponde ad un'area raffigurante un palloncino blu nel dipinto, non presenta differenze spettrali se confrontato con lo spettro A1-1. Risultano più evidenti, il picco a 489 cm^{-1} attribuibile ai bending nel piano di Fe-C e C-Fe-C oppure al bending di Fe- $\text{C}\equiv\text{N}$ del pigmento blu di Prussia [12] e i picchi, considerando lo spettro trasformato con KKT, a 1256 cm^{-1} e 1173 cm^{-1} (poco intenso) ascrivibili rispettivamente allo stretching del gruppo C-O della resina terpenica e del possibile legante oleoso. Il segnale attribuibile al bianco di zinco a 533 cm^{-1} (stretching Zn -O) presenta uno shift di circa 30 cm^{-1} rispetto allo spettro precedentemente interpretato, in accordo con dati di letteratura [13].

Gli spettri A5 e A6 si riferiscono ad un'area gialla e marrone al centro del dipinto. La zona marrone rappresenta la base su cui è stata effettuata la pennellata gialla. Il confronto fra questi due spettri ha lo scopo di far emergere, se presenti nel range $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, i segnali che possono essere indicativi di un pigmento giallo e di vedere quanto la radiazione infrarossa riesca a penetrare negli strati pittorici. In entrambi gli spettri, sono visibili le bande attribuibili ad un C=O dell' estere, alla vernice di protezione del dipinto e al pigmento blu di Prussia. La presenza di quest'ultimo può indicare che nella formulazione dei due colori ci sia del pigmento blu, oppure che al momento dell'acquisizione dello spettro nell'area gialla, la radiazione abbia oltrepassato lo strato pittorico

fino a raggiungere lo strato marrone. Si può anche supporre che la pennellata gialla non abbia coperto completamente l'area di acquisizione dello strumento (il diametro del fascio è di 5mm), cogliendo così informazioni anche dall'intorno di colore marrone.

L'ultima analisi di questo dipinto è stata condotta su una zona di colore rosso (A7). Anche in questo caso l'interpretazione dello spettro non si discosta da quello già descritto A-1. Manca qui il picco a circa 2090 cm^{-1} caratteristico del pigmento blu di Prussia (stretching $\text{C}\equiv\text{N}$) e quello a 560 cm^{-1} attribuito al bianco di zinco. La colorazione rossa può essere determinata da pigmenti che non presentano segnali tra 4000 e 400 cm^{-1} .

Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva delle informazioni desunte dall'analisi in situ con r-FTIR portatile.

| Sigla dell'area di acquisizione e tonalità indagata | Possibili materiali impiegati |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| A1-1 (azzurro) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, blu di Prussia, bianco di zinco |
| A4-1bis (blu) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, blu di Prussia, bianco di zinco |
| A5 (giallo) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, blu di Prussia |
| A6 (marrone) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, blu di Prussia, |
| A7 (rosso) | Vernice terpenica, legante oleoso |

3.2.2 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI INVASIVE

3.2.2.1 SEZIONI LUCIDE, μ -FTIR, SEM-EDS

I. CAMPIONE A1

Fig, Campione A1, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 500x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|----------------|-----------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | bianco | x | --- | Sostanza proteica, sostanza polisaccaride, gesso, bianco di zinco; |
| b | azzurro-grigio | x | --- | giallo di cadmio, cinabro/vermiglione, tanto bianco di zinco, ocre rosse + silicoalluminati, calcite, bianco di piombo, vetro/quarzo, blu di Prussia, lacca rossa supportata da ossidi di stagno, probabile amido, caolino, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati di zinco; |
| c | azzurro-grigio | x | 5-10 | Bianco di zinco, cinabro/vermiglione, giallo di cadmio, vetro/quarzo, terre rosse, caolino, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati di zinco; |
| d | Traslucido | xxx | --- | Non indagato; |

Le sezioni mostrano un prelievo caratterizzato da quattro strati: il supporto, due stesure pittoriche e uno strato di protezione. Il primo, lo strato *a*, rappresenta il supporto in cartoncino, la cui natura organica è confermata sia dall'analisi EDS che mostra l'abbondante presenza di carbonio, sia dall'alta fluorescenza se sottoposta a luce UV. Quest'ultima mette in evidenza le fibre che costituiscono la carta. Il secondo e il terzo strato, la cui distinzione appare più evidente in luce UV, sembrano due stesure con analoga miscela di pigmenti. L'analisi EDS condotta nello strato *b*, mostra la presenza del giallo di cadmio, pigmenti rossi come le ocre rosse (Fe_2O_3 con silicoalluminati), cinabro e lacche rosse stabilizzate da ossidi di stagno di origine animale (cocciniglia) confermata dall'analisi elementare per i segnali di P, Si, Cl [19]. Alcuni inclusi rotondeggianti trasparenti nell'immagine in luce bianca riflessa e con una fluorescenza rosata in luce UV sono caratterizzati da un alto contenuto di carbonio. Quest'ultimo potrebbe indicare la presenza di amido, il quale era utilizzato come extender delle lacche. Secondo uno studio condotto dalla National Gallery sulle lacche rosse presenti in alcuni dipinti del XVIII e XIX secolo, l'amido è presente nella maggior parte dei dipinti del 1800 in corrispondenza di lacche di cocciniglia stabilizzate da un substrato contenente stagno [76] (Fig.n). Gli spettri EDS indicano altresì la presenza di blu di Prussia per i segnali di Fe e K in corrispondenza di granuli blu. La matrice della stesura pittorica contiene in prevalenza bianco di zinco. Le cariche individuate risultano essere

calcite (presenza di Ca), e vetro/quarzo (segnali di Si). Nello strato *c* sono visibili i segnali di bario di zinco, terre rosse con gli elementi accessori Mg, Ca, Na, basse quantità di gesso e granuli di cinabro (segnali Hg, S).

Fig. Immagine MO in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3, ingrandimento 500x (in alto a sinistra) mostra la fluorescenza rosata della particella organica e la non fluorescenza della lacca rossa; microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 6000x (in alto a destra) e analisi EDS degli elementi della particella organica (probabile amido) (in basso a sinistra) e della lacca supportata da stagno (in basso a destra).

Dall'analisi micro-FTIR lo strato *a* costituisce il supporto su cui è stata realizzata l'opera. I segnali all'infrarosso sono gli stessi osservati nello spettro del campione F1 strato *a* Fig.n. Il cartoncino quindi contiene una sostanza polisaccaridica e del materiale proteico del tutto simile a quanto trovato per il primo campione prelevato nel dipinto *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre*, al quale si rimanda per l'interpretazione delle bande.

Fig. Spettro raccolto dagli strati pittorici *a*

Poiché non è stata possibile la separazione degli strati *b* e *c* allo stereo microscopio, lo spettro che si è ricavato contiene gli assorbimenti relativi ad entrambe le stesure. Vi è la presenza di blu di Prussia *v* a 2090 cm^{-1} (stretching $\text{C}\equiv\text{N}$), mentre le bande a 3697 e 3618 cm^{-1} (stretching O-H) e quelle tra i 1100 e 1000 cm^{-1} sono attribuibili a caolinite. È individuabile il legante utilizzato di tipo oleoso (stretching dei CH_2 alifatici, $2924, 2851\text{ cm}^{-1}$; stretching C=O, 1739 cm^{-1}) e la presenza di acidi grassi liberi (stretching C=O acidi, 1717 cm^{-1}) e carbossilati metallici di zinco (stretching COO^- 1580 cm^{-1} , 1541 cm^{-1} , bending C-H, $1457-1418\text{ cm}^{-1}$) [81][84]

Fig. Spettro raccolto dagli strati pittorici *b-c*.

L'esiguo spessore dello strato di protezione *d* non ha consentito un'indagine IR.

II. CAMPIONE A2

Fig, Campione A2, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 500x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------------|-----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Arancione bianco | x xxx | --- | Giallo di cadmio, bianco di zinco, cinabro, quarzo o vetro, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati di zinco; |
| b | Traslucido | xxx | | Non indagata; |

La sezione stratigrafica mostra un'unica pennellata costituita dalla mescolanza non omogenea di più pigmenti. Dalla analisi EDS risulta che la zona bianca è costituita da bianco di zinco. La zona arancione invece, sembra derivare dall'unione di pigmento giallo composto da giallo di cadmio (CdS) e bianco di zinco (ZnO), mescolato con il cinabro (presenza dei segnali Hg e S). Probabilmente questa tonalità di colore arancio è stata eseguita dallo stesso pittore combinando i tre pigmenti individuati. Lo strato infatti è composto da granuli rossi e bianchi di diversa grandezza circondati da una matrice gialla finemente suddivisa. Un colore preparato industrialmente presenta delle particelle dalle dimensioni e composizione più omogenee dovute alla macinatura meccanica in mulini a motore e impastatrici e mulino a cilindri che mescolano insieme pigmento e legante [16] [17]. Sono presenti anche delle cariche, come il quarzo o vetro e gesso (presenza di Ca e S).

Fig. Microfotografia in elettroni retro diffusi (ingrandimento 6000x) (a sinistra) e analisi EDS degli elementi (a destra) della particella brillante identificata come cinabro. Lo Zn visibile nello spettro indica la presenza di bianco di zinco attorno alla particella indagata

Le zone (bianca e arancio), presentano uno spettro analogo. Sono infatti visibili le sole bande del legante oleoso (stiramento degli ossidrili a 3359 cm^{-1}), del CH_2 alifatico a $2926, 2854\text{ cm}^{-1}$, dei C=O esterici e acidi a 1738 cm^{-1} , e 1716 cm^{-1} rispettivamente. Sono anche rilevabili gli stretching asimmetrici e simmetrici (1549 e 1415 cm^{-1}) di gruppi carbossilati di zinco.

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico a area arancione

Lo strato di protezione *d* non è stato indagato vista la difficoltà riscontrata durante la separazione dello stesso dalla stesura *c* sottostante.

Fig. Campione A3, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 200x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|------------------|-----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Giallo bianco | x xx | --- | Giallo di cadmio, bianco di zinco, bianco di piombo, gesso, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati di zinco; |
| b | Traslucido | xxx | 15-90 | Vernice terpenica, legante oleoso, sostanza proteica; |

La sezione è costituita da uno strato pittorico (*a*) e uno strato organico (*b*), che assume dei contorni più definiti grazie alla forte fluorescenza. Anche in questo caso la stesura pittorica viene considerata come un unico strato dato dalla mescolanza non omogenea di un pigmento giallo (giallo di cadmio) e bianco (bianco di zinco). Sono stati individuati pure dei segnali di Pb riconducibili al bianco di piombo e segnali di S e Ca che indicano la presenza di tracce di gesso. Per quanto riguarda l'area di colore bianco, l'analisi elementare ha riscontrato la presenza di bianco di zinco in maggior quantità rispetto al bianco di piombo (PbCO_3)₂·Pb(OH)₂.

Come già osservato nello spettro del campione A2, gli unici segnali presenti, in riferimento ad entrambi i pigmenti, risultano essere quelli del legante oleoso, acidi grassi liberi e carbossilati di zinco.

Comunque, la presenza di questi unici segnali, conferma i risultati della tecnica EDS, in quanto il giallo di cadmio presenta l'assorbimento caratteristico dei solfuri a circa 250 cm^{-1} impossibile da determinare con questo tipo di strumentazione. L'assenza di una banda intorno a 2090 cm^{-1} esclude la presenza di blu di Prussia nel pigmento giallo rilevata invece dall'analisi ottenuta mediante strumento portatile.

Lo strato b, risulta costituito da vernice terpenica, probabile legante oleoso e da sostanza proteica. Quest'ultima potrebbe essere un residuo di una foderatura effettuata nel retro del dipinto durante il restauro. Il punto di prelievo infatti è in corrispondenza del margine esterno destro del dipinto facilmente raggiungibile dalla sostanza organica. Dall'immagine allo stereo microscopio del campione A3 è visibile come lo strato organico ricopra in eccesso il frammento e come sia penetrato all'interno dello strato pittorico.

Fig.n Immagine allo stereo microscopio, ingrandimento 90X, del frammento A3, recto (a sinistra) e verso (a destra)

Fig, Spettri infrarossi raccolti dallo strato superficiale *b* area arancione. Sostanza terpenica sopra, sostanza proteica sotto.

CAMPIONE A4

Fig, Campione A4, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 500x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Rosso | - | --- | Cinabro/vermiglione, ocre rosse, bianco di zinco, sostanza oleosa, lacche stabilizzate con ossidi stango, acidi grassi liberi, carbossilati di zinco; |
| b | azzurro | xx | 45-55 | Cinabro, ocre rosse, bianco di zinco, blu di Prussia con allume, quarzo o vetro, caolinite, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati |
| c | azzurro | xx | 25-30 | Cinabro, ocre rosse, bianco di zinco, bianco di piombo, blu di Prussia, sostanza oleosa, acidi grassi liberi, carbossilati |
| d | Traslucido | xxx | 2-3 | Vernice terpenica |

Dalla sezione lucida si possono individuare tre strati pittorici e uno di protezione organico molto fluorescente. La stesura rossa *a* è costituita dalla mescolanza di cinabro/vermiglione, bianco di zinco e ocre rosse mescolate a sostanze argillose e lacche stabilizzate con stagno. Lo strato *b* contiene bianco di zinco, blu di Prussia ($KFe[Fe(CN)_6]$) con allume (presenza di K, Fe, K, Al, S) come extender [12] fig.n e piccoli granuli di cinabro omogeneamente distribuiti su tutto lo strato e basse quantità di quarzo o vetro. Nello strato *c* è stato riscontrato bianco di zinco, bianco di piombo e blu di Prussia. Non sono stati indagati gli inclusi rossi, ma dalla sezione stratigrafica risultano comparabili, per colorazione e morfologia, con quelli studiati nello strato *b*, (cinabro). I due strati blu quindi, presentano la stessa composizione ma si differenziano per la diversa quantità di pigmento bianco (bianco di zinco) con cui sono stati mescolati. Il fatto che quattro granuli di

pigmento bianco di dimensione notevole (circa 15 μm) siano disposti uno di fianco all'altro, suggeriscono l'appartenenza ad una seconda stesura di pigmento blu, eseguita su uno strato parzialmente indurito avente la stessa composizione.

Fig. Microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 2000x, (a sinistra) mostra una matrice finemente suddivisa data dalla mescolanza di blu di Prussia e bianco di zinco. In alto tre agglomerati del pigmento bianco; Analisi EDS degli elementi (a destra) di una particella di blu di Prussia. Lo Zn visibile nello spettro indica la presenza di bianco di zinco attorno alla particella indagata. Nell'immagine BSE sono presenti degli agglomerati di bianco di zinco costituiti da un insieme di piccoli granuli rotondeggianti tipici di questo pigmento [80].

Dall'analisi in riflessione-assorbimento, per lo strato *a* e *b*, si ottengono due spettri dai segnali quasi sovrapponibili. Considerando le analisi EDS, la presenza del picco a 2090 cm^{-1} nella stesura *a* potrebbe riferirsi a dei residui del pigmento blu appartenente allo strato successivo, prelevato assieme al pigmento rosso durante la fase preparativa del campione. Viene riportato lo spettro degli strati b-c (la separazione non è stata possibile allo stereo microscopio) nel quale sono visibili le bande del legante dei saponi metallici di zinco e l'intenso assorbimento del pigmento blu.

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *b* azzurro.

Come osservato sia per i campioni F4 (Fig.) e A3 (Fig.), lo strato di protezione *d* è costituito da vernice mescolata con probabile legante oleoso o prodotti di degrado della sostanza terpenica, come evidenziato dallo spettro IR Fig.n.

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato di vernice *d*.

3.2.2.2 PIROLISI GASCROMATOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

L'analisi è stata effettuata sul campione A3. Anche in questo caso sono stati individuati esteri metilici indicanti la presenza di un legante oleoso: acidi grassi saturi a catena corta, acidi grassi saturi a catena lunga, acidi grassi dicarbossilici, acidi grassi insaturi, riportati in tabella.

Fig. Cromatogramma degli ioni totali (TIC) del campione F4 (Veduta di Parigi presa dal palazzo del Louvre) ottenuto dopo derivatizzazione ed analisi Py-GC-MS

Tab. Identificazione degli esteri metilici individuati nel cromatogramma TIC del campione A3

| Tempo di ritenzione (min) | Peso Molecolare (m/z) | Composti (nome comune) |
|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|
| 4,28 | 172 | Acido nonanico, metil estere |
| 4,46 | 174 | Acido esanedioico, dimetil estere (acido adipico) |
| 5,07 | 186 | Acido decanioico, metil estere (acido caprico) |
| 5,28 | 188 | Acido Ettanedioico, dimetil estere (acido pimelico) |
| 5,99 | 202 | Acido ottanedioico, dimetil estere (acido suberico) |
| 6,73 | 214 | Acido dodecanoico, metil estere (acido laurico) |
| 6,91 | 216 | Acido nonanedioico, dimetil estere (acido azelaico) |
| 7,54 | 228 | acido tridecanoico, metil estere (internal standard) |
| 7,73 | 230 | Acido decanedioico, dimetil estere (acido sebacico) |
| 8,33 | 242 | Acido tetradecanoico, metil estere, (acido miristico) |
| 9,81 | 270 | Acido esadecanoico metil estere, (acido palmitico) |
| 5,50-5,60 | | tracce di materiale amminoacidico |
| 10,99 | 296 | Acido 9- ottadecenoico, metil estere (acido oleico) |
| 11,16 | 298 | Acido ottadecanoico, metil estere (acido stearico) |

Il rapporto A/P ($2C_9/C_{16}$) risulta 0,6, valore che secondo la letteratura indica un' esecuzione pittorica a tempera grassa. Questo parametro però dipende da molti fattori come l'età del dipinto, il livello di polimerizzazione, degradazione, ossidazione, il pre-riscaldamento dell'olio e l'interazione con i pigmenti [78]. È risaputo infatti che pigmenti come bianco di piombo e bianco di zinco possono comportare la formazione di carbossilati metallici i cui cristalli fibrosi e aciculari contribuiscono a rinforzare il film dell'olio [22][82]. L'analisi EDS condotta su questo strato rivela la presenza di grandi quantità di bianco di zinco e minor quantità di bianco di piombo. Inoltre l'analisi μ -FTIR evidenzia delle bande ascrivibili a carbossilati metallici (detti anche saponi metallici). Quanto appena detto e la grande quantità di acido palmitico riscontrata nel cromatogramma, potrebbe indicare la presenza di palmitati che porta alla conseguente diminuzione del valore A/P. Per quanto riguarda il rapporto P/S (C_{16}/C_{18}) la possibile presenza di olio di papavero è indicata dal valore 3,7 [79].

L'alto parametro O/S, 0,7, è dovuto ad una quantità elevata di acido oleico, inusuale vista la tendenza di quest' ultimo a far parte al processo di ossidazione con conseguente formazione di

acido azelaico. Questo fenomeno, riscontrato in molti dipinti collocabili nella metà del XX secolo che evidenziano una certa fragilità strutturale, è stato ricondotto alla presenza di bianco di zinco. Infatti da recenti studi sembra che l'orientamento della struttura cristallina delle molecole dei carbossilati di zinco blocca l'acido oleico ed altri acidi grassi insaturi impedendogli di far parte al processo di ossidazione [80][86].

Tab.n Risultati Py-GC-MS del campione A3

| campione | Py-GC-MS | | | | Conclusioni |
|----------|----------|-----|-----|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | P/S | A/P | O/S | Altro | |
| A3 | 3,7 | 0,6 | 0,7 | Alto contenuto di acido oleico, alto contenuto di acido palmitico | Possibile olio di papavero invecchiato come legante della stesura pittorica. Presenza di palmitati. |

3.3 Caffè al Cairo (1844)

3.3.1 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI NON INCASIVE

3.3.1.1 RIFLETTOGRAFIA AD INFRAROSSO

Fig. Riflettografia infrarossa del dipinto *Caffè al Cairo* (1844) con indicazione delle aree in cui appare maggiormente visibile il disegno preparatorio.

La riflettografia di *Caffè al Cairo* conferma quanto già osservato sulla tecnica utilizzata dal pittore per la realizzazione dei suoi dipinti: anche in questo caso è presente il disegno preparatorio. È possibile notare come lo schizzo si componga di segni realizzati con diversi mezzi. Sono visibili infatti dei tratti effettuati a carboncino o gessetto e segni dalla larghezza variabile e con l'evidente presenza della goccia di fine tratto indicanti l'utilizzo di pennello (vedi Fig.n). Nel primo caso sono state realizzate delle linee di costruzione che definiscono gli edifici, le ombre generate da fasci di luce che passano attraverso le travature, il margine destro della strada, una quadrettatura anche se poco visibile su tutta la superficie del dipinto. Questi tratti sono stati realizzati con l'ausilio di uno strumento come un righello. Sempre a carboncino o gessetto, ma a mano libera, sono stati

realizzati i contorni dei tendaggi e le ombreggiature della finestra trilobata visibile nel fondo della strada, con linee parallele di circa 45°. In prossimità del soffitto sono state disegnate delle tende, sia con pennello sia con carboncino o gessetto successivamente però non realizzate. Il disegno è stato comunque improntato con un materiale opaco alla radiazione IR, visibile grazie ad una preparazione dalla superficie riflettente e quindi chiara.

Fig. Particolari della riflettografia IR nella quale è visibile: a) il tratto eseguito a carboncino o gessetto e con pennello; b) ombreggiature della finestra trilobata; c) ripensamenti dell'artista nella realizzazione dei tendaggi.

3.3.1.2 SPETTROMETRIA r-FT-IR CON STRUMENTO PORTATILE

Il dipinto è stato indagato in cinque aree differenti dove solo due di queste, D2 e D3 corrispondono esattamente al punto di prelievo. Gli spettri acquisiti D1-1 e D4-1 si riferiscono allo stesso particolare campionato; con lo spettro D5 infine si è indagata una zona non campionata.

Gli spettri D1-1, D2, D3 mostrano i segnali caratteristici della possibile sostanza lipidica, della resina terpenica e dei pigmenti blu di Prussia, oltremare artificiale e bianco di zinco. A 1638 cm^{-1} circa, valore ottenuto dallo spettro trasformato con KKT, è presente una debole banda riconducibile ad una sostanza proteica ($\nu\text{ C=O}$). I segnali a 3693 e 3625 cm^{-1} (stiramenti O-H), anche se deboli, e a 1108 e 922 cm^{-1} (rispettivamente stretching asimmetrico dei legami Si-O-Si e lo stretching del legame Si-O) potrebbero essere indicativi del caolino, possibile residuo del processo di produzione dell'oltremare artificiale. Alcuni segnali, nello spettro non trasformato, potrebbero indicare la presenza di calcite, come lo stretching asimmetrico dei carbonati intorno a 1411 cm^{-1} visibile anche se poco intenso come una banda inversa assieme ai bending nel piano dei legami O-C-O a 711 cm^{-1} .

I numeri d'onda delle sostanze descritte risultano essere molto simili per tutti e tre gli spettri. Sono stati pertanto inseriti i valori che descrivono lo spettro D1-1, qui sotto riportato in **Fig.n**, ritenuto esemplificativo dei tre. Questa somiglianza potrebbe far pensare che il colore utilizzato per la realizzazione del drappo blu (area D3), sia lo stesso mescolato con un pigmento giallo per creare la tonalità verde della zona D1-1. Il fatto che lo spettro D2 (zona gialla) presenti anch'esso dei pigmenti blu, può essere spiegato osservando l'area di acquisizione. La pennellata gialla, su cui è stata condotta l'analisi, risulta amalgamarsi in alcuni punti con il pigmento verde sottostante.

Fig.n Spettro in riflessione acquisito nell'area D1-1 (a, nero); spettro in trasmittanza ottenuto applicando allo spettro D1-1 l' algoritmo di Kramers Kronig; Ad entrambi gli spettri è stato diminuito il rapporto segnale/rumore mediante un'applicazione inclusa nel software OPUS 7.0 (smooth 21).

Gli spettri D4-1 e D5 sono stati raccolti con lo stesso fine degli spettri A5 e A6 visti precedentemente analizzando il dipinto *Scena di carnevale a Roma*. Dato che i due spettri si riferiscono a due rappresentazioni simili, una stoffa rossa con delle decorazioni scure, si è cercato di acquisire nell'area D4 il pigmento rosso, e nella zona D5, il pigmento più scuro (presente in quantità maggiore). In questo modo, dal confronto dei due spettri, è possibile riconoscere ed attribuire nello spettro D4, quelle bande che si riferiscono alla sola decorazione scura. Vengono di seguito riportate le due acquisizioni.

Fig. Confronto fra gli spettri in riflessione D4-1 (rosso) acquisito nella rappresentazione del drappo rosso e lo spettro D5 (nero) acquisito nel particolare scuro della decorazione del drappo rosso.

Gli spettri risultano essere quasi sovrapponibili. Quello che è possibile osservare è il solo pigmento utilizzato per le decorazioni scure, composizione tra l'altro confrontabile con l'area D1-1 descritta precedentemente. La colorazione rossa del drappo può essere dovuta a pigmenti che non presentano segnali in questa zona di assorbimento, identificabili però con altre tecniche di analisi. Viene riportata qui di seguito una tabella che riassume quanto descritto per l'analisi in riflessione del dipinto *Caffè al Cairo*.

| Sigla dell'area di acquisizione e tonalità indagata | Materiali individuati |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| D1-1 (verde) | Vernice terpenica, sostanza lipidica, blu di Prussia, oltremare artificiale, caolino, bianco di zinco, calcite, caolinite |
| D2 (giallo) | Vernice terpenica, blu di Prussia, oltremare artificiale, bianco di zinco, calcite, caolinite |
| D3 (blu) | Legante oleoso, vernice terpenica, blu di Prussia, oltremare artificiale, bianco di zinco, |

| | |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| | calcite, caolinite, terre rosse |
| D4-1 (rosso) | Vernice terpenica, blu di Prussia, oltremare artificiale, bianco di zinco, calcite, caolinite |
| D5 (nero) | Vernice terpenica, blu di Prussia, oltremare artificiale, bianco di zinco, calcite, caolinite |

3.3.2 STUDIO DEI DIPINTI CON INDAGINI INVASIVE

3.3.2.1 SEZIONI LUCIDE, μ -FTIR, SEM-EDS

I. CAMPIONE D1

Fig, Campione D1, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 500x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Marrone | x | --- | Bianco di zinco, bianco di piombo, terra rossa, giallo di cadmio, oltremare artificiale, marrone di Prussia, calcite, quarzo, nero d'avorio, caolino legante oleoso, acidi grassi liberi, carbossilati, sostanza proteica; |
| b | verde | X | 20-30 | Bianco di zinco, bianco di piombo, giallo di cadmio, oltremare artificiale, blu di Prussia, caolino, legante oleoso, acidi grassi liberi, carbossilati, sostanza proteica |
| c | Traslucido | xxx | 3 | Non indagato |

La sezione presenta due stesure pittoriche ed uno strato superficiale di protezione che risulta evidente solo se colpito da luce UV. L'analisi EDS condotta con il FEG-ESEM rivela che lo strato marrone *a* è stato realizzato mescolando diversi pigmenti, confermando l'eterogeneità visibile già dalla sezione. La matrice è presumibilmente costituita da bianco di zinco mescolato poi a terre rosse, giallo di cadmio e bianco di piombo. Sono inoltre stati identificati granuli di oltremare, rare

particelle di nero d'avorio o nero d'ossa. Oltre ai pigmenti sono presenti degli additivi, come granuli di quarzo o vetro, e calcite. La copresenza di rame, ferro e potassio in granuli bruni (in luce UV appaiono di colorazione nera) indicano la possibile presenza di dipotassio esacianoferrato di rame ($\text{CuK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) come marrone di Prussia (rosso Vandyke) [88][12], pigmento prodotto aggiungendo a giallo Prussiato di potassio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) una soluzione di solfato di rame. Il risultato è un pigmento di color cioccolato descritto da William Linton nel 1852 [12][87].

La composizione dello strato *b* verde deriva da una mescolanza di bianco di zinco, giallo di cadmio, blu di Prussia e oltremare artificiale. Sono state riscontrate poche particelle di bianco di piombo.

Vengono riportati alcuni spettri con i segnali caratteristici di alcuni pigmenti e inerti trovati nello strato *a*.

Fig. Microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 6000x (in alto a sinistra) e analisi EDS degli elementi della particella di blu oltremare artificiale (in centro a sinistra) e del presunto marrone di Prussia (in centro a destra). Microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 2000x (in alto a destra) e analisi EDS degli elementi della particella di nero d'avorio

Sebbene i due strati abbiano diversa colorazione, gli spettri ottenuti mediante analisi micro-FTIR sono molto simili. Viene quindi riportato solo lo spettro acquisito dallo studio dello strato *b*.

Sono visibili i segnali caratteristici del legante oleoso, di acidi grassi liberi e probabili carbossilati di zinco [81]. Molto intensa risulta la banda del blu di Prussia e evidenti sono pure i picchi che identificano la caolinite. Anche in questo caso il colore verde sembra essere ottenuto dalla mescolanza tra un pigmento blu e giallo e non da un unico pigmento verde. In entrambi gli strati è stata individuato materiale proteico.

Non è stato possibile indagare lo strato *d* in quanto difficilmente separabile dallo strato *c*.

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *b* verde

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *b* verde

II. CAMPIONE D2

Fig, Campione D2, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 500x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | verde | x | --- | Giallo di cadmio, bianco di zinco, bianco di piombo, blu di Prussia, caolino, legante oleoso, degli acidi grassi liberi, carbossilati, sostanza proteica |
| b | Rosso | X | >15 | Bianco di zinco, cinabro, lacca rossa supportata da allumina, giallo di cadmio, gesso, calcite. |
| C | Giallo | X | 0-60 | Bianco di zinco, giallo di cadmio, oltremare artificiale, cinabro, allumina, legante oleoso, degli acidi grassi liberi e dei carbossilati. |
| d | Traslucido | | | Vernice terpenica mescolata con legante oleoso. |

Le analisi EDS condotte su questa stratigrafia rivelano, per lo strato *a*, che la tonalità verde è dovuta alla mescolanza di giallo di cadmio, blu di Prussia, bianco di zinco e bianco di piombo. È stata anche evidenziata la presenza di caolino. Lo strato rosso *b* presenta bianco di zinco, calcite, gesso, cinabro e granuli rossi attribuibili a lacche rosse stabilizzate da alluminio.

Lo stesura pittorica gialla contiene di bianco di zinco e giallo di cadmio. Sono anche presenti rare particelle di, blu oltremare artificiale e cinabro.

Di seguito vengono riportati degli spettri relativi allo strato *a* e *b*.

Fig. Microfotografia in elettroni retro diffusi, ingrandimento 2000x (a sinistra) e analisi EDS degli elementi della lacca supportata da allumina riscontrata nello strato b rosso. Sono presenti altri elementi che indicano la presenza di giallo di cadmio, bianco di zinco e gesso nell'intorno.

Lo strato *a* studiato tramite μ -FTIR presenta una composizione simile allo strato *b* (verde) del campione D1. Si rimanda pertanto alla descrizione dello spettro in Fig.n.

Per la difficoltà riscontrata nella procedura di separazione degli strati, non è stata indagata la stesura pittorica rossa.

Lo strato di colore giallo, presenta gli assorbimenti del legante oleoso, degli acidi grassi liberi e dei carbossilati. A circa 1110 cm^{-1} è visibile una banda allargata ascrivibile ai silicati (stretching asimmetrico Si-O Si).

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *c* giallo

Lo strato superficiale *d* è costituito da vernice terpenica, probabile sostanza lipidica e deboli segnali di sostanza proteica. Per l'interpretazione si rimanda agli spettri in Fig n.(campione A4 strato *d* e camp. D1)

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *d*

III. CAMPIONE D3

Fig, Campione D3, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 200x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Grigio scuro | - | --- | Marrone di Prussia, bianco di zinco, gesso, caolinite, legante oleoso, acidi grassi liberi, carbossilati. |
| b | Azzurro | X | 125-205 | Bianco di zinco, cinabro, oltremare, blu di Prussia, marrone di Prussia, gesso, calcite, quarzo o vetro, ocre gialla con impurezze argillose, caolino, silicoalluminati di potassio, giallo indiano, legante oleoso, acidi grassi liberi, carbossilati. |
| c | Traslucido | xxx | 0-10 | Vernice terpenica |

Lo strato grigio *a*, è costituito da pigmenti quali il bianco di zinco (Zn), possibile marrone di Prussia, caolinite e gesso.

La tonalità azzurra dello strato *b* è data dalla mescolanza di molti pigmenti quali bianco di zinco, blu di Prussia, oltremare artificiale cinabro, alcune particelle di possibile marrone di Prussia e terra rossa. E' pure riscontrata la presenza di additivi come la caolinite, quarzo o vetro, calcite e gesso.

Lo strato *c* superficiale molto fluorescente all'osservazione in luce UV, contiene materiale organico. Sono state altresì rilevate delle particelle di bianco di zinco, di ossidi di ferro, cinabro (Hg e S), gesso e la caolinite, probabilmente provenienti dallo strato *b*.

Gli spettri ottenuti dall'analisi micro-FTIR degli strati grigio-scuro ed azzurro risultano molto simili a quelle registrati per gli strati *a* e *b* del campione D1. L'unica differenza è data dalla presenza di segnali del gesso. Tra i 3700 e 3200 cm^{-1} si collocano gli stretching asimmetrici e simmetrici degli stretching O-H. A 1112 cm^{-1} cade la banda relativa agli stretching asimmetrici dei solfati. Viene riportato di seguito la spettro dello strato *a*.

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *agrigio-azzurro*

Solamente nella stesura pittorica di colore grigio-scuro è stata trovata della sostanza proteica, mentre lo studio dello strato traslucido *c* conferma la presenza di resina terpenica.

IV. CAMPIONE D4

Fig, Campione D4, luce bianca riflessa (a sinistra) e in luce ultravioletta con filtro UV U-MWUS3 (a destra). Ingrandimento 1000x

Tab. Lettura sezione stratigrafica

| <i>strato</i> | <i>colore</i> | <i>UV</i> | <i>spessore (μm)</i> | <i>descrizione e composizione</i> |
|---------------|---------------|-----------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Bruno | xxx | --- | Bianco di zinco, terre rosse, terre brune, cinabro, blu di Prussia, gesso, caolinite, olio, acidi grassi liberi, carbossilati |
| b | Rosso-arancio | x | 15-40 | Cinabro, bianco di zinco, lacca rossa (carmino o Kermes) |
| c | rosso | xx | 2-7 | Bianco di zinco, cinabro |
| d | Traslucido | xxx | 2-20 | Vernice terpenica |

Il campione D4 presenta nello strato *a* (nero in luce bianca riflessa e molto fluorescente in luce UV) un alto contenuto di carbonio indicante la presenza di pigmenti neri a base di carbonio o di lacche brune, bianco di zinco, terre rosse, del cinabro, blu di Prussia nella formulazione $\text{KFe}[\text{FeCN}_6]$. Come additivi si trovano particelle di gesso e di caolinite.

Lo strato *b* risulta da una mescolanza di bianco di zinco, cinabro e lacca rossa stabilizzata con allumina. La fluorescenza rosata di quest'ultima potrebbe indicare la presenza di carminio o Kermes, lacca che veniva mescolata con cinabro per l'esecuzione di tonalità rosse[24].

La pellicola pittorica *c*, pur presentando la stessa composizione dello strato precedente (bianco di zinco e cinabro) sembra derivare da una stesura successiva.

Dall'analisi micro-FTIR lo strato *a* presenta gli stessi segnali dello strato *b* del campione D3 (vedi Fig.n spettro D3). Sono state individuate tracce di sostanza proteica.

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *a*

Lo strato *b* presenta delle bande ascrivibili alla vernice terpenica (possibile residuo dello strato sovrastante) e al legante lipidico. Gli assorbimenti indicano pure la presenza di una lacca di cocciniglia per le bande a 1582 cm^{-1} (banda ascrivibile ai gruppi aromatici), $1456, 1385\text{ cm}^{-1}$ (bending C-H), $1250, 1044\text{ cm}^{-1}$ (stretching C-O) [76][10].

Fig, Spettro infrarosso raccolto dallo strato pittorico *b*

Nello strato *d* è confermata la natura terpenica dello strato di protezione organico. Per l'interpretazione dello spettro si rimanda alla descrizione dello strato *c* del campione F2.

3.3.2.2 PIROLISI GASCROMATOGRAFIA CON SPETTROMETRO DI MASSA Py-GC-MS

Nel campione D3 indagato per l'analisi qualitativa del legante pittorico sono stati individuati esteri metilici indicanti la presenza di un legante oleoso. In tabella vengono riportati il tempo di ritenzione e il peso molecolare di tali composti.

Fig. Cromatogramma degli ioni totali (TIC) del campione F4 (Veduta di Parigi presa dal palazzo del Louvre) ottenuto dopo derivatizzazione ed analisi Py-GC-MS

Tab. Identificazione degli esteri metilici individuati nel cromatogramma TIC del campione D3

| Tempo di ritenzione (min) | Peso Molecolare (m/z) | Composti (nome comune) |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|
| 4,27 | 172 | Acido nanonico, metil estere |
| 4,41 | 174 | Acido esanedioico, dimetil estere (acido adipico) |
| 5,06 | 186 | Acido decanioico, metil estere (acido caprico) |

| | | |
|-----------|-----|-------------------------------------------------------|
| 5,22 | 188 | Acido Ettanedioico, dimetil estere (acido pimelico) |
| 5,50-5,60 | | tracce di materilae amminoacidico |
| 6,07 | 202 | Acido ottanedioico, dimetil estere (acido suberico) |
| 6,91 | 216 | Acido nonanedioico, dimetil estere (acido azelaico) |
| 7,54 | 228 | acido tridecanoico, metil estere (internal standard) |
| 7,72 | 230 | Acido decanedioico, monometil estere (acido sebacico) |
| 8,32 | 242 | Acido tetradecanoico, metil estere, (acido miristico) |
| 9,81 | 270 | Acido esadecanoico metil estere, (acido palmitico) |
| 10,98 | 296 | Acido 9- ottadecenoico, metil estere (acido oleico) |
| 11,01 | 59 | ACIdo 15-idrossi-palmitico, metl estere |
| 11,15 | 298 | Acido ottadecanoico, metil estere (acido stearico) |
| 12,52 | 314 | Acido deidroabietico |
| 12,94 | 256 | acido euxantico |

Come nel caso del campione A3 il quantitativo di acido palmitico è elevato e questo spiega il valore del rapporto $2C_9/C_{16}$ fra l'acido azelaico e palmitico che è pari a 0,8. Inoltre l'identificazione dell'acido 15-idrossi-palmitico e alcani con un numero dispari di atomi di carbonio indicano la presenza di cera d'api, la quale contiene un elevato quantitativo di acido palmitico. La presenza di questo materiale lipidico può essere sempre dovuta o ad una funzione stabilizzante dell'impasto pittorico o come componente minoritario nella formulazione della vernice di protezione. Infatti, come nel campione F4 è stata riscontrata della resina terpenica (Colofonia o la trementina Veneta) per la presenza dell'acido deidroabietico.

L' alta quantità dell' acido oleico può essere giustificata dalla presenza di bianco di zinco individuata tramite analisi EDS (vedi campione A3).

Infine, è stato identificato l'acido euxantico, indicante la presenza di giallo indiano il cui principio colorante risulta essere infatti l'euxantato di magnesio o calcio [18].

Fig. Spettro di massa dell' acido euxantico indicante la presenza di giallo indiano.

| campione | Py-GC-MS | | | | Conclusioni |
|----------|----------|-----|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | P/S | A/P | O/S | Altro | |
| D3 | 3,6 | 0,8 | | Alto contenuto di acido oleico, alto contenuto di acido palmitico, presenza di 15-idrossipalmitico, alcani e l'acido euxantico. | Possibile olio di papavero invecchiato come legante della stesura pittorica. Presenza di strato di protezione terpenico (Colofonia o trementina veneta) palmitati, cera d'api e giallo indiano. |

3.4 CONFRONTO FRA LE ACQUISIZIONI CON μ -FTIR e r-FTIR

Gli spettri tal quali acquisiti con lo strumento portatile, permettono una identificazione preliminare dei composti organici contenenti dei gruppi carbonilici, che quindi possono essere attribuiti ad una vasta gamma di leganti oleosi, cere e vernici. La trasformata di Kramers-Kronig (operazione matematica la cui applicazione è risultata fondamentale per l'interpretazione di alcune bande) migliora la risoluzione dei segnali caratterizzati da un andamento a derivata (tipica delle sostanze organiche [11][35]), permettendo la distinzione fra più picchi ascrivibili al gruppo carbonilico (estereo ed acido). Sono stati identificati la sostanza terpenica (vernice) e del possibile materiale lipidico (contenuto nella formulazione della vernice o legante dello strato pittorico) o prodotti di degrado della vernice. In questo caso è evidente uno dei limiti di questa tecnica, ovvero vengono raccolti segnali che possono provenire da strati adiacenti, soprattutto se di esiguo spessore. Grazie alla trasformata, altre bande caratteristiche delle due sostanze (terpenica e lipidica) diventano di facile interpretazione, come i bending dei C-H e lo stretching C-O. Sono stati riscontrati pure deboli segnali di sostanza proteica.

È sempre chiaramente visibile invece l'assorbimento del blu di Prussia, dell'oltremare artificiale, del bianco di piombo, del bianco di zinco che perdono di risoluzione con la trasformata KKT, non avendo andamento a derivata. Questi segnali infatti risultano invertiti per effetto Reststrahlen (caratteristico delle sostanze inorganiche [11][35]) e mostrano dei numeri d'onda comparabili con gli spettri di riferimento in trasmissione.

Lo studio con IR portatile ha permesso quindi di individuare la natura organica dello strato superficiale del dipinto e di indicare la possibile presenza di alcuni pigmenti costituenti l'ultima stesura pittorica (la radiazione infrarossa ha quindi oltrepassato lo strato di vernice). Nonostante ciò non dà una indicazione certa del legante pittorico e non sempre vengono individuate le cariche aggiunte nella formulazione di un pigmento (quarzo o vetro, la calcite, il gesso, la barite o caolino). È il caso dello spettro F3 (Fig.) nel quale non sono visibili i segnali caratteristici della caolinite tra i 3700 e 3200 cm^{-1} (stretching O-H), individuati però mediante μ -FTIR nello spettro in Fig.n.

Per quanto riguarda gli spetti acquisiti con μ -FTIR, i segnali presentano una risoluzione migliore rispetto allo strumento portatile, confermando nell'intervallo tra 4000 e 650 cm^{-1} quanto identificato dall'analisi non invasiva. Quest' analisi inoltre permette di definire, selettivamente strato per strato, la classe di appartenenza del legante pittorico come pure la presenza di possibili prodotti di degrado dello stesso. Sono stati identificati infatti il legante oleoso, acidi grassi liberi e

carbossilati di zinco e piombo (I campioni provenienti dal dipinto *Scena di carnevale a Roma* presentano una matrice costituita da bianco di zinco con piccole quantità di bianco di piombo; i frammenti prelevati da *Caffè al Cairo* hanno una composizione a base di bianco di zinco, mentre quelli provenienti da *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre* sono costituiti principalmente da bianco di piombo). Alcuni segnali, però, visibili tra i 650 e 450 cm^{-1} (intervallo invece indagato dallo strumento portatile) che possono identificare o confermare la presenza di una particolare sostanza, non possono essere determinati con lo strumento da laboratorio utilizzato in questo studio. È il caso del bianco di zinco che presenta assorbimenti tra i 500-400 cm^{-1} o del blu oltremare artificiale che oltre alle bande Si-O intorno a 1000 cm^{-1} (stretching asimmetrico Si-O) presenta i segnali a 580 cm^{-1} circa, attribuibile al cromoforo S^{3-} (segnale debole) e a 455 cm^{-1} dei bending Si-O. Anche il bianco di piombo presenta un segnale, seppur debole, a 680 cm^{-1} (bending nel piano O-C-O).

Con il μ -FTIR possono essere indagate piccolissime quantità di campione, permettendo così di analizzare ogni singolo strato della stratigrafia, quando ne è possibile la separazione. Si possono ottenere quindi delle informazioni selettive ma allo stesso tempo limitate al range di acquisizione.

Un limite riscontrato in entrambe le tecniche è risultato durante la determinazione dei pigmenti rossi e gialli com'è il caso del campione A2 (arancione) e A3 (rosso) corrispondenti rispettivamente all'area A7 e A5 investigata dallo strumento portatile, dove entrambe le analisi rivelano solo la presenza delle sostanze organiche come il legante oleoso e la vernice. Questo perché lo strato è composto prevalentemente dalla mescolanza di cinabro che presenta segnali caratteristici tra 300 e gli 80 cm^{-1} e il giallo di cadmio i cui segnali cadono intorno ai 260 cm^{-1} (pigmenti individuati grazie alle analisi EDS). Lo stesso discorso è valido considerando i pigmenti verdi, (campioni D1 e F1 corrispondenti alle aree indagate con strumento portatile rispettivamente D1-1 e F2.1 e F2.3) che sono dati dalla combinazione di pigmenti gialli e blu e dei quali è stata individuata solo la banda caratteristica del blu di Prussia e oltremare artificiale (le analisi EDS, anche in questo caso, hanno rivelato, nella campitura verde, la presenza di giallo di cadmio).

Entrambe le tecniche sfruttano la radiazione infrarossa per ottenere delle informazioni inerenti ai materiali costituenti l'opera in esame, ma allo stesso tempo le condizioni di lavoro per effettuare l'analisi risultano essere completamente diverse. Lo strumento portatile essendo una tecnica non invasiva, andrà ad interagire con l'opera dall'esterno risentendo di conseguenza della conformazione superficie dell'oggetto indagato come anche della distanza dello strumento stesso dall'opera. Non lavorando nelle condizioni ottimali, si è notato che lo spettro diventa molto

rumoroso, andando a compromettere l'interpretazione dei segnali costituenti lo spettro. Il μ -FTIR invece essendo una tecnica invasiva va ad indagare porzioni di campione. Di conseguenza le condizioni ottimali dipenderanno dalla preparazione del campione stesso, dalla regolazione manuale della dimensione del fascio IR e dalla messa a fuoco del campione al microscopio. Non lavorando nelle condizioni di lavoro si ottengono spettri con bande molto intense, sature, al punto da sdoppiarsi o spettri rumorosi.

Le due strumentazioni comunque forniscono informazioni complementari. Per quanto riguarda la tecnica non invasiva r-FTIR, nel caso in cui non si potesse effettuare il campionamento dell'opera, permette di ottenere delle indicazioni, se pur parziali, della stessa. La non invasività dello strumento e le informazioni composizionali che fornisce, permettono inoltre il possibile monitoraggio dell'opera in più punti della stessa e in tempistiche ripetute, controllando l'avanzamento di possibili forme di degrado.

Tab. Riassuntiva delle sostanze organiche e inorganiche individuate e condizioni ottimali di lavoro

| | μ -FTIR | r-FTIR |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Pigmenti e cariche individuati | Blu di Prussia, caolinite, gesso, calcite, lacche, quarzo. | Blu di Prussia, blu oltremare, caolino, calcite, bianco di zinco |
| Pigmenti non individuati | Cinabro, bianco di zinco, blu oltremare, giallo di cadmio | Cinabro, giallo di cadmio |
| Sostanze organiche individuate | Legante oleoso, presenza di carbossilati, materiale proteico, vernice terpenica | vernice terpenica, materiale lipidico o possibile degrado della vernice terpenica, |
| Condizioni di lavoro ottimali | Spessore sottile del campione, Focalizzazione manuale del fascio IR sul campione; Messa a fuoco del microscopio | Superficie planare; Distanza dello strumento dall'opera 15mm |

Di seguito viene riportato il confronto fra gli spettri ottenuti per il campione D1 strato b (c) e l'acquisizione con strumento portatile dell'area D1-1(a) con relativo spettro trasformato con algoritmo KKT (b) e una tabella riassuntiva con le lunghezze d'onda caratteristiche di alcune sostanze individuate durante l'analisi del campione D1, F1 e delle rispettive aree di acquisizione con strumento portatile (D1-1, F1-2).

Fig. Confronto fra spettro in riflessione acquisito nell'area D1-1 (a, nero); spettro in assorbanza ottenuto applicando allo spettro D1-1 l' algoritmo di Kramers Kronig (b, rosso); spettro in assorbanza dello strato b del campione D1 (c, porpora)

Tab. riassuntiva delle lunghezze d'onda e bande caratteristiche delle sostanze individuate nei campioni D1, F1 e nelle aree di acquisizione D1-1 e F1-2

| Campione | | Bande IR caratteristiche | r-FTIR cm^{-1} | KKT r-FTIR cm^{-1} | μ -FTIR cm^{-1} | Spettri IRUG di riferimento cm^{-1} | |
|--------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------------------|----------------------|
| D1 strato b, c Area D1-1 | Sostanza lipidica (legante oleoso) | C-H Stretching | 2977 2872 | 2935 2862 | 2927 2854 | 2927 2856 | |
| | | C=O stretching | 1748 | 1732 | 1740 | 1743 | |
| | | Acidi grassi liberi | C=O stretching | --- | --- | 1716 | 1710 [74] |
| | Saponi metallici (di zinco) | COO ⁻ stretching asimmetrico | --- | --- | 1583 | 1588 [81] | |
| | | C-H bending | --- | --- | 1418 1319 | 1418 [81] | |
| | Blu di Prussia | C≡N stretching | 2093 | 2070 | 2095 | 2090 | |
| | Caolino | O-H stretching | 3693 3625 | --- | --- | 3697 3620 | 3695 3621 |
| | | | Si-O-Si stretching asimmetrico | 982 922 | 1044 947 | 1114 1032 1009 | 1119 1035 1013 |
| | | Si-O stretching | | --- | --- | 913 | 913 |
| | | Bianco di zinco | Zn-O stretching | 566 | 549 | --- | 590-400 [15] |

| | | | | | | |
|-----------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | Sostanza terpenica (vernice) | C-H stretching | 2977 2872 | 2935 2862 | 2932 2860 | 2936 2873 |
| | | C=O stretching | 1748 | 1716 | 1709 | 1698 |
| | | C-H bending | 1475 1388 | 1462 1378 | 1461 1383 | 1458 1384 |
| | | C-O stretching | 1270 1187 1119 950 | 1254 1167 1044 947 | 1252 1170 1043 946 | 1257 1179 1040 |
| Campione F1 strato b Area F1-2 | Bianco di piombo | O-H stretching | --- | --- | 3539 | 3543 |
| | | CO ₃ stretching | 1408 | 1417 | 1429 | 1405 |
| | | O-C-O bending nel piano | 680 | 1408 | 679 | 683 |

3.5 CONCLUSIONI STORICO-ARTISTICHE

Mediante riflettografia ad infrarosso è possibile notare come Caffi realizza il disegno preparatorio, utilizzando la quadrettatura per il riporto dell'immagine dal foglio di disegno come riscontrato in altri pittori coevi (Francesco Hayez in *L'incoronazione di Gioas*, Antonio Rotta in *Disegno preparatorio del ritratto di Carlo Favetti*). Alterna inoltre il disegno a mano libera con tratti realizzati con strumenti per il disegno soprattutto per impostare le architetture e le linee prospettiche (Francesco Hayez, Cosroe Dusi). Si tratta comunque di un disegno abbozzato che modifica poi nel corso della stesura pittorica come indicano i ripensamenti individuati attraverso l'analisi non invasiva. Si avvicina quindi all'idea della maggior parte dei pittori descritti precedentemente, non solo per la realizzazione di un disegno sommario ma anche per l'utilizzo del lapis o del gessetto nero o del pennello per la realizzazione dei contorni delle figure come riscontrato nelle riflettografie di Cesare Dell'Acqua, Antonio Rotta, Odorico Politi. Si discosta quindi dai dettagliati disegni di Pietro Benvenuti e Giovanni De Min.

Dalle analisi stratigrafiche si può osservare come la pittura del Caffi non è mai caratterizzata da molti strati com'è la tecnica di Giuseppe Tominz, di Pagliarini o di alcune opere di Zandomeneghi (*Palazzo pretorio, L'ultima occhiata*). In comune a tutti i pittori del 1800 però è la copresenza di molti pigmenti in un unico strato. Per quanto riguarda la tavolozza del Caffi si può notare come è composta sia da pigmenti tradizionali terre rosse e gialle, bianco di piombo, cinabro, nero d'ossa o d'avorio, lacca rossa stabilizzata con allumina che da pigmenti industriali, novità del 1800 (giallo di cadmio, bianco di bario, bianco di zinco, blu oltremare artificiale, il blu di Prussia, a volte con allume come extender (come riscontrato nell'opera *Arcibiade fra le Etere* di Cosroe Dusi), marrone di Prussia, lacca rossa stabilizzata con ossidi di stagno (a volte con amido come extender) quest'ultimi due pigmenti non sono mai stati riscontrati tra i materiali utilizzati dagli autori descritti precedentemente. Sebbene la realizzazione dei tre dipinti si differenzia sia per un aspetto temporale che dello spazio sono presenti alcune costanti. Il giallo è sempre costituito principalmente da giallo di cadmio. Il verde dalla mescolanza di blu di Prussia e giallo di Cadmio. La stesura rossa da cinabro, lacche rosse (per le diverse fluorescenze possibili Madder, cocciniglia o kermes) e terre rosse. In due dipinti (del 1837 e 1855) il bianco di piombo è mescolato con gli altri pigmenti mentre il bianco di zinco compare nei dipinti del 1837 e del 1844. Inoltre se si considerano le stesure blu, il blu oltremare è presente nei dipinti del 1844 e 1855 (mescolato con blu di Prussia nel campione D4). La campitura azzurra e blu nel dipinto del 1837 presenta

solamente il blu di Prussia probabilmente non perché il pittore non conoscesse il blu oltremare artificiale dato che la prima testimonianza in Italia di questo pigmento blu risale al 1834.

Precoce è l'utilizzo del giallo di cadmio nel 1837 per la realizzazione del dipinto *Scena di carnevale a Roma* in quanto il potere coprente del cadmio è stato scoperto nel 1817 [122][127][128], introdotto nella pittura ad olio nel 1829 da Meleandri [128] ma sembra che il pigmento sia stato reso disponibile nel mercato dal 1846 come affermano Rita Pietropaoli e Annamaria Milaneschi nella sezione *Gialli* in *La fabbrica dei colori* [128] e come è riportato nel IV volume *Artists' Pigments. A handbook of Their History and characteristics* nel capitolo *Cadmium Yellow, Oranges and Reds* [127]. Tuttavia dal *Trattato elementare di chimica Generale e Particolare teorica e pratica del 1826* scritto dal professore dell'Università di Padova Giordano Melandri Contessi [122] sembra che il pittore De Min abbia accettato la proposta dello stesso Contessi di provare questo nuovo pigmento giallo prima del 1826, anno di pubblicazione del trattato dello stesso professore. Ippolito Caffi in quegli anni è a Padova dal cugino pittore Pietro Paoletti, grazie al quale conosce Giovanni De Min. Forse il Caffi è venuto a conoscenza del pigmento in questa occasione, oppure, l'ha procurato direttamente dalla Germania. In Germania il giallo di cadmio era disponibile presso i venditori di colore già dal 1830 da come scrive Mérimée [123]. Il pittore bellunese infatti sembra si sia rifornito di materiali tedeschi per la realizzazione degli affreschi della sua abitazione veneziana nel 1858 [68].

Le stesure verdi sono sempre date dalla mescolanza di blu e giallo sebbene in commercio esistessero molti colori verdi già pronti come il verde di Scheele utilizzato da Cesare dell'Acqua o il verde cromo riscontrato sia nella pittura di quest'ultimo che in quella di Fattori e Antonio Fontanesi o verdi organici osservati in opere di Hayez e Pagliarini o la terra verde anche se poco frequente ma ritrovata in opere di Tominz e Pagliarini, il verde cobalto (Tominz, Zandomeneghi, Fattori, Fontanesi), il verde smeraldo (Zandomeneghi) il verdigris (Tominz). Nonostante ciò nella pittura dello stesso Fattori che rispetto al Caffi è attivo specialmente nella seconda metà del 1800 è stata riscontrata la mescolanza di giallo di cadmio o giallo cromo con il blu di Prussia.

Caffi probabilmente utilizza colori conservati in vescica di maiale e molto probabilmente è a conoscenza della novità dei tubetti metallici. In Inghilterra i tubetti di colore spremibili si diffondono dal 1841 e Caffi andrà a Londra nel 1851. In Francia nel 1850 nella sede principale della ditta Lefranc & Bourgeois a Parigi sono presenti tubetti di diverse dimensioni anche se più costosi dei contenitori tradizionali (un terzo in più) [66]. Caffi vivrà un anno in Francia dal 1854 al 1855. I campioni prelevati dell'opera *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre*, si discosta dagli altri

campioni per la matrice costituente bianco di piombo (vista la permanenza a Parigi, si è rifornito nella capitale francese?). Tra il 1858 e il 1860 il pittore bellunese si stabilisce a Venezia città dove il rivenditore di materiali da cancelleria Giuseppe Antonio Habnit possiede una sede oltre a quella triestina. In quest'ultima nel 1859 si vendevano tubetti vuoti o tubetti con colore quindi probabilmente pure a Venezia (venivano venduti colori di provenienza inglese) [42].

Il legante delle stesure pittoriche risulta essere l'olio di papavero, medium siccativo ma che asciuga lentamente, riscontrato nella pittura della prima metà del XIX secolo, come l'olio di noce e, in prevalenza l'olio di lino [129]. Veniva utilizzato nell'Ottocento accostato a colori che potessero velocizzarne l'asciugatura come il bianco di piombo. Era un olio economico quanto l'olio di lino ma che non ingialliva molto e che conferiva all'impasto di colore una consistenza burrosa [66]. Anche se lo si riscontra nella composizione dei tubetti spremibili [129] non si può avere la certezza che l'opera di Caffi datata 1844 o soprattutto quella del 1855 sia stata realizzata con colori in tubetto, da escludere sicuramente il dipinto del 1837 (i contenitori di stagno vengono commercializzati in Inghilterra dal 1841). Dalle analisi condotte sulle opere di pittori coevi al Caffi è stato indagato il legante con gas cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa solo per i dipinti *La morte di Priamo* di Pietro Benvenuti e i *Vespri siciliani* di Hayez dove è stato individuato rispettivamente olio di semi di lino e del legante oleoso mescolato con materiale ceroso (non viene resa nota altra informazione).

4 CONCLUSIONI

L'utilizzo di diverse metodologie di indagine non invasive ed invasive (non distruttive e micro-distruttive) per lo studio di tre opere del pittore Ippolito Caffi ha permesso di: I) verificare i vantaggi e i limiti delle tecniche utilizzate; II) constatarne la complementarietà nel far fronte allo studio di un'opera d'arte mobile; III) ampliare la ricerca sui materiali artistici della prima metà del XIX secolo.

Dal confronto delle due tecniche infrarosse, da laboratorio (μ -FTIR) e portatile (r-FTIR), è risultato che lo strumento portatile (nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso tra 4000 e 450 cm^{-1}) ha fornito elementi utili all'identificazione dei materiali costitutivi dell'opera, a volte non rilevati tramite la strumentazione da laboratorio, che utilizza un intervallo di lunghezza d'onda inferiore (4000 e 650 cm^{-1}). D'altro canto, i dati raccolti con r-FTIR risultano confinati alla superficie del dipinto, sebbene in alcuni casi la radiazione IR abbia superato lo strato superficiale di vernice raggiungendo lo strato pittorico più esterno. Solo con μ -FTIR è stato possibile identificare il legante pittorico ed i composti di alterazione ad esso associati: si tratta infatti di olio siccativo i cui prodotti di degrado corrispondono a acidi grassi liberi e carbossilati di zinco e piombo. Tuttavia nell'impiego del r-FTIR, particolare attenzione deve essere posta nella scelta delle aree di misura e nell'esecuzione delle stesse. Infatti tale strumento ha da un lato il grande vantaggio di poter effettuare un numero illimitato di misurazioni direttamente sul dipinto nel suo luogo di conservazione (i dipinti indagati sono infatti custoditi nel deposito della Galleria Internazionale di Arte Moderna Ca' Pesaro di Venezia) ma particolare cautela deve essere usata nell'interpretazione del segnale analitico raccolto, che dipende fortemente dalla rugosità superficiale dell'opera d'arte. Gli spettri IR ottenuti con strumentazione portatile presentano spesso delle distorsioni (picchi con andamento a derivata e segnali Reststrahlen) o limitati spostamenti in termini di lunghezza d'onda dei segnali che indicano il contributo costante della radiazione riflessa specularmente. Per una migliore identificazione dei segnali, spesso si rende necessario l'utilizzo dell'algoritmo di Kramers-Kronig

Considerando tutti i risultati ottenuti appare evidente come le diverse tecniche analitiche, invasive e non risultino complementari fra loro. Solo la riflettografia infrarossa ha permesso di verificare il metodo di lavoro di Ippolito Caffi ovvero la predilezione o meno del pittore nell'eseguire il disegno preparatorio e la successione delle pennellate volte all'esecuzione dei soggetti raffigurati.

μ -FTIR e r-FTIR hanno dato indicazioni solo sulla classe delle sostanze organiche presenti nei singoli strati, limite superabile con la gas cromatografia abbinata alla spettrometria di massa, e informazioni sulla presenza di sostanze inorganiche comprese rispettivamente negli intervalli $4000-650\text{ cm}^{-1}$ e $4000-450\text{ cm}^{-1}$. Per questo motivo la sezione stratigrafica è stata indagata con microscopio elettronico SEM con microsonda EDS che ha permesso di identificare la presenza di pigmenti come cinabro e giallo di cadmio (all'infrarosso presentano segnali al di sotto dei 400 cm^{-1}) grazie all'individuazione degli elementi caratteristici. La complementarietà fra l'utilizzo delle strumentazioni infrarosse e SEM-EDS e dell'interpretazione dei loro risultati si è apprezzata soprattutto nella determinazione del pigmento blu di Prussia, individuato dagli elementi Fe o Fe e K con microsonda elettronica che viene confermato dal segnale molto intenso dello stretching $\text{C}\equiv\text{N}$ (2090 cm^{-1}) negli spettri infrarossi.

Dalle analisi effettuate e dal confronto con i suoi contemporanei si può dire che il pittore fosse al passo con i suoi tempi: infatti lavorava su cartoncino intelato dal lato del cartoncino, utilizzava la lacca di cocciniglia supportata da ossidi di stagno, ad eccezione del dipinto *Scena di carnevale a Roma* dove dell'amido sembra sia stato utilizzato come extender, il bianco di zinco, il blu oltremare artificiale, il blu di Prussia (con allume in *Scena di carnevale a Roma*) e il marrone di Prussia, lavorava poi con pennelli piatti (in *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre, 1855*) appena introdotti nel mercato (compaiono nel catalogo della Winsor & Newton nel 1849). Risulta innovativo, poi, nell'utilizzare il giallo di Cadmio già nel 1837, ma allo stesso tempo eseguiva le campiture verdi mescolando pigmenti gialli e blu (giallo di cadmio con blu di Prussia e blu oltremare artificiale) nonostante i nuovi colori verdi in commercio (Verde cromo, verde di Scheele, verde di Schweinfurt). Non mancano i materiali tradizionali come terre rosse e gialle naturali, cinabro o vermiglione, bianco di piombo, lacche rosse stabilizzate da allumina. Sono state riscontrate pure delle sostanze addizionate al pigmento come la calcite, il caolino, vetro o quarzo, gesso e in alcuni casi delle particelle di barite con probabile funzione di extender. In tutti e tre i suoi dipinti analizzati è stato riscontrato un disegno sommario a mano libera o con squadre o righelli (per le parti architettoniche) avvalendosi di pennello e lapis o gessetto nero su preparazione chiara, l'utilizzo della quadrettatura (nei dipinti *Caffè al Cairo* e *Veduta di Parigi presa dal Palazzo del Louvre*), metodi riscontrati nella maggior parte dei pittori veneti a lui contemporanei. Per quanto riguarda il legante pittorico utilizzato dal pittore bellunese, l'analisi py-GCMS ha indicato la presenza di olio di papavero. Nonostante il legante fosse utilizzato nella formulazione dei colori a tubetto, non è possibile che Caffi ne abbia fatto uso se si considera il

primo dipinto che risale al 1837. Infatti i primi veri tubetti di pittura ad olio furono immessi nel mercato nel 1841 dalla ditta inglese Winsor & Newton, successivamente nel 1849 in Francia dalla ditta Lefranc & Bourgeois; in questo caso, però, si può ipotizzare l'utilizzo di vesciche di maiale, precursori dei tubetti di stagno. Sicuramente viene a conoscenza dei nuovi contenitori spremibili, probabilmente direttamente a Londra o a Parigi (Caffi si reca in queste località rispettivamente nel 1851 e 1854) e probabilmente a Venezia tra il 1858 e 1860 (nella sede del rivenditore di materiali per l'arte Giuseppe Antonio Habnit).

APPENDICE: BIOGRAFIA IPPOLITO CAFFI

Pittore della prima metà dell'Ottocento nato a Belluno il 16 ottobre 1809 da Giacomo Caffi Batti e Maria Castellani. Sin dall'età di dodici anni, palpita in lui la passione per la pittura e il disegno a tal punto che nel 1821 il padre si trova costretto ad accettare l'inclinazione artistica del figlio e ad acconsentire la sua formazione prima presso il professore bellunese Antonio Federici e poi con Antonio Tessari. Successivamente raggiunge il cugino pittore Pietro Paoletti a Padova, grazie al quale viene a contatto con la visione Neoclassica del pittore Giovanni Demin allora professore all'Accademia di Venezia. Nonostante l'ambiente padovano sia di seria applicazione, per Caffi risulta ristretto ed è per questo che si trasferisce a Venezia dal 1827-30 cominciando il suo percorso all'Accademia. Interessato alle lezioni di prospettiva, segue il corso di Tranquillo Orsi (nel 1830 vincerà un premio di prospettiva dell'Accademia), frequenta poi la scuola di nudo e figura di Teodoro Matteini e quella di paesaggio con Francesco Bagnara.

La prima opera di Caffi di cui si ha testimonianza, è una Via Crucis, venduta nel 1831 alla parrocchia di Caerano di San Marco. Queste 14 tele di modesta fattura e di piccole dimensioni sono tutt'ora conservate nella chiesa parrocchiale del paese trevigiano. Il ricavato della vendita permette al pittore, il 16 gennaio del 1832 di raggiungere Roma. Ad invitarlo e ad accoglierlo c'è di nuovo il cugino Pietro Paoletti, trasferito nella stessa città qualche anno prima. Durante questo soggiorno, frequentando la bottega del cugino pittore "storico e religioso" [131] Caffi affina la propria tecnica ma al contempo comprende che la sua predilezione ricade nel tema delle vedute. E' così che dal 1833 si stacca dal modo di intendere l'arte del Paoletti e solo si dedica al disegno dal vero di scorci di città e ampi respiri di campagna, studiando la prospettiva sulla linea di Canaletto e di Orsi. Nello stesso anno dipinge le scene per due teatri di Roma e in estate si trasferisce per tre mesi a Napoli. Nel 1834 ha la commissione di dipingere in una chiesa di Roma, alla quale dedica otto mesi. Sempre dello stesso anno sono le opere più antiche *Trinità dei Monti* nella Galleria nazionale d'arte moderna di Ca'Pesaro a Venezia, *l'Aranciera di villa Borghese* nel Museo di Roma, la *Piazza di Siena a Roma* (proprietà Di Castro, Roma). Successivamente a questo, a Roma scrive, nel 1835, la prima edizione di *Lezioni di prospettiva pratica*. Mary Pittaluga, storica dell'arte italiana, nel dizionario Biografico degli Italiani Treccani Volume 16 (1973) [131] descrive il volumetto come una "modesta pubblicazione a scopo didattico" alle origini della quale stanno "i problemi della prospettiva intesa alla maniera canalettesca ancora alla base dei suoi studi". Il trattato si compone di venti pagine in cui il pittore spiega la tecnica prospettica a partire da forme geometriche semplici via via più complesse, fino ad arrivare all'ultima sezione del volume in cui mostra come realizzare la prospettiva di un arco architettonico [130]. Realizzerà altre due edizioni datate Napoli 1838 e Venezia 1841.

Nel 1837 accolto dal fratello medico Giuseppe Tebaldo a Venezia realizza delle vedute ad olio che riprenderà poi ad affresco in un palazzo romano il novembre dello stesso anno quando ritornerà a Roma, dove ha domicilio [132]. Si tratta infatti del Caffè Greco a Roma nelle cui salette realizza quattro vedute: due di Venezia e due di Roma, delle quali però rimane oggi, solo il *Ponte di Rialto*. Durante il soggiorno a Venezia, sempre nel 1837, presenta all'Accademia un dipinto *L'ultima ora di*

Carnevale a Roma più nota come *Festa dei Moccoletti* la cui prospettiva centrale, accentuata dai palazzi delimitanti la strada romana, assorbe lo spettatore tra la folla in festa. Molti risultano essere gli amatori, a tal punto che lo stesso pittore replicherà l'opera per ben quarantadue volte. Tra gli esemplari più noti, quelli di Ca'Pesaro, della Galleria Nazionale dell'arte moderna a Roma e del Museo Thorvaldsen a Copenaghen.

Nell'estate del 1838 ritorna a Venezia in occasione dell'arrivo di Ferdinando I, imperatore d'Austria, documentando i festeggiamenti con le opere *L'ingresso a Venezia* e *La regata sul Canal Grande* che verranno acquistati dall'imperatore stesso.

In Ottobre manda dodici quadri per l'Esposizione di Milano che avverrà l'anno seguente, il 1839. Si sposta quindi a Milano e successivamente per due volte a Trieste per commissioni di opere come *Piazza della Borsa a Trieste* e per partecipare nel 1840 all'Esposizione di Belle Arti Triestina. Sempre del 1840 è datato il quadro *Veduta di Venezia con effetto neve*. Cogliere la Serenissima imbiancata, in diverse angolazioni e in diverse ore del giorno, porta il pittore alla realizzazione di repliche conservate al Museo Civico di Belluno, Museo Revoltella di Trieste e collezione Avon Caffi a Venezia. Un altro esempio è *Canal grande e la Salute sotto la neve* del 1841. In questo stesso anno compie delle vedute di Venezia e di Roma alternandosi tra le sedi del vicerè a Milano e Venezia, mentre a Padova, nel piano Nobile del Casino del Caffè Pedrocchi, nel piccolo ambiente a pianta circolare della Sala Romana, realizza quattro dipinti a secco, tempera ripassata con olio, di scorci romani. Si tratta di *Campo Vaccino* (Foro romano), *Le colonne traiane*, *Castel S. Angelo* e *Foro d'Augusto*. In questa occasione collabora con i pittori Giovanni Demin, Pietro Paoletti e Vincenzo Gazzotto.

Da pittore romantico nel 1842, osserva e immortalava Venezia in quei frangenti in cui la suggestione è d'obbligo, dalla nebbia che inghiotte l'architettura veneziana e la sua gente: *Effetto di nebbia sul campanile e su Piazza S. Marco*, allo sgomento generale dell'eclissi totale di sole: *Eclissi totale di sole dell'8 luglio veduta dalle Fondamenta nuove*. A dicembre dello stesso anno ritorna a Roma e di lì a poco dona a papa Gregorio XVI, bellunese, due vedute. Di questo periodo romano, datato 1843, sono: la *Benedizione papale in piazza S. Pietro* conservato al Museo di Roma, *l'Arco di Costantino e il tempio di Venere e Roma* appartenente alla collezione Avon Caffi, Venezia), *S. Pietro e Castel Sant'Angelo* e *l'Interno del Colosseo al chiaro di luna*, entrambi a Ca' Pesaro.

Successiva alla permanenza a Napoli per i due mesi luglio e agosto, è la partenza del pittore per l'Oriente. A settembre salpa dalle coste partenopee con una nave francese, passando per Malta e giungendo dapprima ad Atene dove realizza sedici vedute e un libro di disegni, e poi in Turchia i primi giorni di novembre. Riconducibili alla permanenza a Costantinopoli sono alcune tele come e numerosi disegni. Prima di ripartire si sposta a Smirne ed Efeso per poi dirigersi verso la nuova meta Alessandria d'Egitto dalla quale si sposta in carovana al Cairo. Risale il fiume Nilo fino a Luxor e Karnak, l'area dell'antica Tebe, dove riprende alcuni famosi templi. Passa poi a Nubia e realizza una serie di quadri. Lascia l'Egitto per raggiungere Gerusalemme. E in alcune città dell'Asia Minore. Da Laodicea raggiunge Atene e ritorna a Roma in primavera del 1844. Di questa attraversata tra Turchia, Palestina ed Egitto troviamo alcune opere come *Ippodromo di Costantinopoli*, *Istmo di Suez*, *Carovana nel deserto*, visibili con altri soggetti a Ca' Pesaro.

Nonostante lo stesso anno gli venga proposta la cattedra di prospettiva all'Accademia delle Belle Arti, il pittore rifiuta e ricomincia a spostarsi per l'Italia a partire dall'estate dove soggiorna a Belluno poi a Venezia e ritorna poi a Roma. Qui, in occasione della Mostra di Cultori e Amatori di Belle Arti, rende partecipe gli italiani della sua esperienza in Grecia ed Oriente esponendo le vedute che aveva realizzato tra le quali: *Acropoli di Atene, Ippodromo di Costantinopoli, Istmo di Suez, Carovana nel deserto, Il porto di Alessandria d'Egitto, Vedute di il Cairo, Gerusalemme*. Nello stesso anno sempre a Roma a Tor de' Schiavi, espone la *Festa degli Artisti*.

Nel 1845 ritorna a Padova per la realizzazione di due grandi affreschi a casa Prosdocimi e nello stesso anno gli viene commissionato da Sua Santità Gregorio XVI due quadri rappresentanti delle cerimonie sacre, *Piazza S. Pietro e Piazza S. Marco*.

Sempre nel 1845 realizza, condizionato dall'esperienza esotica, la decorazione di Palazzo Spineda a Treviso e negli anni 1845-1848 gli affreschi a Villa Miari a Sedico presso Belluno.

L'anno successivo nel 1846 espone a Parigi il *Carnevale nella Piazzetta di San Marco in Venezia*.

Il 5 aprile del 1847 prova l'emozione del volo con un'ascensione in pallone grazie a Francesco Arban, aeronauta francese. L'ascensione aerostatica parte da piazza di Siena, all'interno del parco monumentale di Villa Borghese a Roma raggiungendo i tremila metri d'altezza. Il ricordo e l'impressione del pittore di questa esperienza giunge a noi grazie ad una lunga lettera che scriverà a riguardo e a dei quadri come *Partenza del Pallone da Piazza di Siena* ed il *Pallone in navigazione nel cielo della Campagna Romagnola*. Nello stesso anno espone a Venezia un quadro che suscita sospetti alla polizia austriaca. Si tratta di *Dimostrazione popolare a Pio Nono*. Raggiunge successivamente Roma dove, d'accordo con la posizione di Pio IX, segue i fermenti di libertà promossi dallo stesso papa. E' così che nell'autunno si arruola nel quarto battaglione della Guardia Civica.

Dall'America gli vengono commissionate 6 grandi tele a guazzo. Il 5 gennaio 1848 aveva realizzato già *Il diluvio* e il 3 marzo ne aveva dipinte altre due.

Con il 22 marzo dello stesso anno si concludono le cinque giornate di Milano, dove vedono la stessa città ottenere la meglio sull'esercito nemico e al raggiungimento della liberazione dal dominio austriaco. Insorge quindi pure Venezia ed è per questo che il 24 marzo l'artista da Roma raggiunge la Serenissima. Raggiunge Palmanova in Friuli per combattere con un comando di Crociati Bellunesi sotto il generale Zucchie qui precisamente a Visco Illiria e di Jalmico, viene circondato dalle forze nemiche, imprigionato e condotto a Gorizia, rischiando l'impiccagione. Viene liberato dopo molti giorni, in forza del Patto di Udine ma gli viene imposto di recarsi a Belluno. Sapendo di essere ricercato dagli austriaci per la sua propaganda di libertà, il 5 giugno decide di ripararsi tra le montagne dell'Agordino. Riesce da qui ad attraversare le linee austriache e a ritornare a Venezia dove rimarrà fino alla caduta della Repubblica nel 1849. Sempre a Venezia nel dicembre del 1848 si unisce in matrimonio con Virginia Missana. Viene pure nominato capitano nella guardia civica a Venezia. Caffi documenta l'insurrezione veneziana, la cui resistenza è durata per un anno e mezzo, e di questo periodo sono alcuni dipinti quali il *Bombardamento di*

Marghera e lo *Scoppio di una bomba sulla laguna* conservati nel Museo Risorgimento a Venezia. Realizza pure dei disegni sulle postazioni delle artiglierie e i luoghi della battaglia di Mestre e sul troncone del ponte ferroviario. Nel 1849 viene proscritto da Venezia per volere del governo austriaco insieme ad altri quaranta tra cui il linguista scrittore Nicolò Tommaseo e il politico Daniele Manin. Raggiunge quindi Genova [133] nel mese di settembre. In ottobre è a Nizza e il 13 novembre è nuovamente a Genova. A Natale risulta essere a Firenze. Nei primi giorni del 1850 è nuovamente a Genova e rimane per alcuni mesi. E' in questo momento che realizza, delle vedute, sia di Genova che della Riviera.

Nel settembre dello stesso anno compie un viaggio in Svizzera visitando Locarno, Bellinzona, Domodossola, Briga, Sion, Ginevra, Losanna, Novara e quindi a novembre a Torino dove rimane fino ad aprile del 1851. Di questo periodo è *Veduta di Lucerna*. Nel 1851 parte per Londra per partecipare alla Esposizione Universale nel quale espone sei opere (Club esercito e marina in St. James Square). In questa occasione dipinge alcune vedute londinesi tra cui Hyde Park.

Ritornato in Italia, tra il 1851 e 1853 vive tra Torino e Genova e dipinge delle marine. Nel 1854 viaggia in Spagna passando per le città di Madrid, Barcellona, Siviglia, Granada, dove dipinge *Cortile dai Leoni*, *Avanzi del palazzo di Carlo V a Granada*, *Casa moresca a Granada*. Si spinge poi in Francia, prendendo dimora e preparandosi per l'Esposizione Universale di Parigi, dove parteciperà con tre opere l'anno successivo nel 1855. In tutto il pittore resterà a Parigi un anno dove realizzerà *Veduta del palazzo del Louvre e Boulevard St. Denis di notte*, opere conservate entrambe a Ca' Pesaro. Sempre nel 1855 ad agosto, dopo 8 anni, ritorna a Roma dove riapre lo studio. Tra il 1855 e 1857 realizza *Roma vista dal Pincio* (collez. Noferi, Firenze); *Interno del Colosseo*, *Acquedotti nella campagna romana* (Museo di Roma); *S. Giovanni in Laterano*; *Colosseo illuminato da fuochi di bengala* (Ca' Pesaro), e tre vedute di Tivoli (una a Ca' Pesaro e due al Museo di Roma), *Villa Mecenate a Tivoli*, *Le cascate di Tivoli* e *Tempio della Sibilla a Tivoli*. Nel dicembre dipinge *Il Colosseo visto dall'alto*. Nel 1856 assume un incarico proposto da papa Pio IX. Si tratta di dipingere in Vaticano, sopra dei grandi armadi della Biblioteca, sei *Vedute di Roma* e due medaglioni rappresentati *S. Pietro* e *S. Paolo*. Nel 1858 deve ritornare a Venezia per il processo intentatogli dal Tribunale Criminale per un'ingiusta accusa di rapine, furti e vandalismi, del governo austriaco per le sommosse dell' agosto del 1849. Alla fine verrà assolto. Si stabilisce a Venezia nell'odierna sede delle Assicurazioni generali, allora casa del Selvadego in Bocca di Piazza, locale che verrà riportato all'antico splendore trecentesco nel 1926 dal pronipote. Nelle pareti della costruzione realizza tre affreschi con una tecnica da lui ideata, rappresentanti due soggetti egiziani *Carovana ai piedi della Sfinge*, *Tramonto sulla pianura di Tebe* e il *Foro Romano*. Attualmente questi affreschi sono collocati nelle sale di maggior rappresentanza della Compagnia alle Procuratie Vecchie di Venezia [135]. Di questo periodo sono i noti quadri *Serenata dinanzi al molo*, *Carnevale in piazza S. Marco* (Ca' Pesaro). Il suo spirito da patriota lo ha condotto frequentemente in Piemonte ed in Lombardia fino a quando non viene denunciato dal commissario di polizia di Belluno. Arrestato e rinchiuso nelle prigioni politiche di S. Severo il 5 luglio del 1860, vi rimane fino a settembre. Riparte per Milano per poi raggiungere Napoli e alcune località della Campania dove è in corso la Spedizione dei Mille. A Napoli assiste e dipinge il trionfale arrivo di Vittorio Emanuele nella Piazza

di san Fernando, *Arrivo di Vittorio Emanuele II a Napoli il 7 novembre* conservata a Ca' Pesaro e dello stesso anno è

Sulle sponde del Volturno. Nel 1861 assiste al bombardamento di Gaeta riportando quanto osservato su una tela. Nello stesso anno si reca a Nizza e a Torino. Nel 1862 chiede e ottiene da Vittorio Emanuele II la cittadinanza Italiana liberandosi dallo svincolo della cittadinanza austriaca dove risultava come veneziano. Ritorna quindi a Venezia come cittadino Italiano. Qui nel 1863 espone quattro prospettive al Ridotto e realizza sette affreschi per una casa veneziana. Sempre di questa data risultano le otto tele custodite a Villa Giacomelli a Pradamano di cui le principali sono *Piazza della Signoria di Firenze e monumenti, Foro Romano, Golfo di Napoli e Molo di Venezia*. Nel 1864 è nuovamente a Venezia dopo un viaggio che ha interessato le città di Milano, Torino e Genova. Nel 1865 soggiorna per due mesi da parenti, nella Villa Marini Missana a Carpenedo. In questa occasione progetta un tempietto che costruisce e dipinge con affreschi le pareti. Sempre di quest' anno sono le opere *Molo di Venezia al tramonto, Serenata davanti alla Piazzetta di S. Marco* (entrambe a Ca' Pesaro) e *Panorama di Venezia*.

Venuto a conoscenza della dichiarazione di guerra all'Austria, il 13 maggio si reca a Firenze, allora capitale d'Italia per chiedere il permesso di imbarcarsi in una nave da guerra italiana. Si sposta quindi a Taranto poi ad Ancona e poi a Lissa. Il 20 luglio del 1866 nella corazzata ammiragli "Re d'Italia" Caffi prende parte ad una battaglia. È in questa occasione che Caffi muore affondando con la sua nave.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Appunti Luca EEB Riflettanza Diffusa
- [2] P. Mazzoldi, M. Nigro, C. Voci, *Elementi di fisica, Onde*, Edises, 2006 pp. 313-322
- [3] S. Volpin, L. Appolonia, *Collana i Talenti, metodologia, tecniche e formazione nel mondo del restauro 2: Le analisi di laboratorio applicate ai beni artistici policromi*, il prato, 1999 pp. 41-44
- [4] Imma Adrover Gracia, *Collana i Talenti, metodologia, tecniche e formazione nel mondo del restauro 9: Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei beni culturali*, il prato, 2001 pp. 9-12, 57-72
- [5] W. Vetter, M. Schreiner, *Characterization of pigment-binding media system-comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission FTIR microscopy*, *e-Preservation Science*, 2011, pp.10-22
- [6] Jorrit Dierckx, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*, tesi, Università di Amsterdam, Facoltà di Matematica e Informatica, Aprile 2002.
- [7] M. Lazzari, O. Chiantore, *Drying and oxidative degradation of linseed oil*, *Polymer Degradation and Stability* 65, 1999, pp. 303-313.
- [8] Materiale didattico fornito durante il corso di *Laboratorio di Conservazione Manufatti I* tenuto dalla Prof.ssa Maria Romana Rizzi, A.A. 2007-2008
- [9] G. Poldi, G.C.F. Villa, *Dalla conservazione alla storia dell'arte. Riflettografia e analisi non invasive per lo studio dei dipinti*, Edizioni della Normale, 2006
- [10] M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific Tools for Conservation*, Getty Conservation Institute, 1999, pp. 43-81.
- [11] C. Milani, F. Rossi, A. Daveri, B.G. Brunetti, *Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments*, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2011
- [12] B. H. Berrie, *Prussian Blue in Artists' Pigments. A handbook of Their History and characteristics, volume III*, Elisabeth West Fitzhugh (Ed.), Oxford University Press, New York, 1997 pp. 191-218
- [13] V.C. Farmer, *The infrared spectra of minerals*, Mineralogical Society, 1974
- [14] W. Vetter, M. Schreiner *Characterization of pigment-binding media systems-Comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission FTIR microscopy*, Morana RTD, 2010
- [15] H. Kühn, *Zinc White in Artists' Pigments. A handbook of Their History and characteristics, volume I*, Elisabeth West Fitzhugh (Ed.), Oxford University Press, New York, 1986 pp. 169-186

- [16] Antonella Gioli, *Materiali industriali per la pittura dell'Ottocento*, in *Effetto luce. Materiali, Tecnica, Conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir-Edizioni Firenze, 2009.
- [17] M. Favaro, S. Bianchin, P. A. Vigato, M. Vervat *The palette of the Macchia Italian artist Giovanni Fattori in the second half of the XIX th century*, *Journal of Cultural Heritage* 11 (2010) 265–278
- [18] Susana M. Halpine *An improved dye and Lake pigment analysis method for high-performance liquid chromatography and diode-array detector*, *Studies in Conservation* 41 (1996) 76-94
- [19] J. Kirby, M. Spring, C. Higgitt, *The technology of red lake pigment manufacture: study of the dyestuff substrate*, *National Gallery Technical Bulletin*, volume 6, 2005
- [20] E. Manzano, L.R. Rodriguez-Simón, N. Navas, R. Checa-Monero, M. Romeo-Gómez, L.F. Capitán-Vallvey, *Study of the GC-MS determination of the palmitic-stearic acid ratio for the characterization of drying oil in painting: La Encarnación by Alonso Cano as a case study*, *Talanta* 84 (2011) 1148-1154
- [21] M.P. Colombini, F. Modugno, Roger Fuoco, Antonio Tognazzi, *A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders*, *Microchemical Journal* 73 (2002) 175-185
- [22] G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati, *Effect of pigments on the analysis of fatty acids in siccative oils by pyrolysis methylation and silylation*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005) 39-44
- [23] M. Favaro, P. A. Vigato, A. Andreotti, M.P. Colombini, *La Medusa by Caravaggio: characterization of the painting technique and evaluation of the state of conservation*, *Journal of Cultural Heritage* 6 (2005) 295-305
- [24] N. Eastaugh, V. Walsh, *The Pigment Compendium, Optical Microscopy of Historic Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004 p. 359
- [25] M. Bacci, R. Bellucci, C. Cucci, C. Frosinini, M. Picollo, S. Porcinai, B. Radicati, *Fiber optics reflectance spectroscopy in the entire VIS-IR range: A powerful tool for the non-invasive characterization of paintings (Conference Paper)* *Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 852*, 2005, Article number 002.4, Pages 297-302
- [26] M. Bacci, D. Magrini, M. Picollo, M. Vervat, *A study of the blue colors used by Telemaco Signorini (1835-1901)*, *Journal of Cultural Heritage* 10 (2009) 275-280
- [27] R. Arbizzani, U. Casellato, L. Nodari, P.A. Vigato, *Spettroscopia IR, ICP e Mossbauer, diffrazione con raggi x, microscopia ottica ed elettronica*, in *Cnr-Progetto Finalizzato Beni Culturali, Metodologie integrate per l'analisi di dipinti Cnr*, Edizioni Progetto Padova, 2003 pag. 32-46

- [28] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Chimica analitica strumentale*, Edises, seconda edizione 2009, edizione italiana a cura di L. Sabbatini
- [29] <http://www.ceme.fi.cnr.it/ESEM%20html.html>
- [30] Dispense del corso *Archeometria e sistemi di datazione* del corso di laurea triennale Scienze e Tecnologie Chimiche per la Conservazione ed il Restauro tenuto dal professore G. A. Mazzocchin, anno accademico 2008-2009 Ca' Foscari, Venezia
- [31] http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA_ELETRONICA.htm
- [32] A. Casoli, M.P. Colombini, R. Fuoco, F. Modugno, G. Palla, *La cromatografia-spettrometria di massa: principi fondamentale e applicazioni per la caratterizzazione dei leganti pittorici di natura organica*, in Cnr-Progetto Finalizzato Beni Culturali, Metodologie integrate per l'analisi di dipinti Cnr, Edizioni Progetto Padova, 2003 pag. 68-89
- [33] G. Chiavari, D. Fabbri, S. Prati, *Applicazione della pirolisi analitica per la caratterizzazione di materiali artistici*, in Cnr-Progetto Finalizzato Beni Culturali, Metodologie integrate per l'analisi di dipinti Cnr, Edizioni Progetto Padova, 2003 pag. 90-99
- [34] Appunti di lezione del corso *Diagnostica e chemiometria e laboratorio*, del corso di laurea specialistica Scienze Chimiche per la Conservazione ed il Restauro tenuto dal professore A. Gambaro, anno accademico 2010-2011 Ca' Foscari, Venezia
- [35] C. Miliani, F. Rosi, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, *In situ Non-invasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach*, Accounts of chemical research, vol. 43, n°6, June 2010, pp. 728-238
- [36] R. Ploeger, D. Scalarone, O. Chiantore, *Non-invasive characterization of binding media on painted glass magic lantern plates using mid-infrared fiber-optic reflectance spectroscopy*, Journal of Cultural Heritage 11, (2010), 35-41
- [37] <http://www.bruker.com/products/optical-spectroscopy/ft-ir-spectrometers-and-microscopes/alpha-ft-ir-spectrometers/alpha-art-conservation/alpha-art-conservation-analyzer/overview.html>
- [38] <http://www.emiliaromagna.beniculturali.it/index.php?it/108/ricerca-itinerari/40/368>
- [39] J. Blasko, R. Kubinec, B. Husova, P. Prikryl, V. Pacakova,
- [40] C. Lalli G. Lanterna, *La ricerca, Il campionamento ed il prelievo: fasi critiche per la corretta impostazione di una campagna analitica*, Kermes, anno V, n°14, maggio-agosto, 1992
- [41] C. Lalli G. Lanterna, *La ricerca, Il campionamento ed il prelievo: fasi critiche per la corretta impostazione di una campagna analitica*, Kermes, anno V, n°15, settembre-dicembre, 1992

- [42] S. Comingio, *Dalla parte dell'artista: colori e pennelli nella Trieste di metà Ottocento*, in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, Forum, 2000 pp. 63-72
- [43] R. Fabiani, G. Perusini, *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento, in Friuli e a Trieste, La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, Forum, 2010 pp. 11-38
- [44] P. Bensi, *La tecnica pittorica nei dipinti su tela di Francesco Hayez*, in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, Forum, 2010 pp. 91-98
- [45] M. C. Galassi, *Indagini nell'infrarosso su alcune opere del Museo Revoltella: L'incoronazione di Gioas di Francesco Hayez*, in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, Forum, 2010 pp. 99-104
- [46] A. Princivalle *Indagini scientifiche su dipinti dell'Ottocento triestino*, in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, Forum, 2010 pp. 105-109
- [47] E. Majo, E. Pagliani, *I Vespri siciliani di Francesco Hayez (Galleria Nazionale d'Arte Moderna di Roma). Restauro e indagini sulla tecnica*, in *Kermes 7*, Gennaio/Aprile, 1990, pp. 10-19
- [48] S. B. Calza, *Dal disegno al dipinto: gli studi per il Sansone di Hayez*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp. 91-98
- [49] B. Ferriani, C. Perazzolli, M. Mattarelli, M. Montagna, S. Gialanella, *Francesco Hayez: Alcune considerazioni sulle preparazioni, sulla tecnica e sulla conservazione*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp. 75-90
- [50] G. Damiani, *Giovanni Fattori alla Galleria d'Arte Moderna di Firenze. Indagini e Restauri*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp. 11-18
- [51] M. Vervat, *La Tecnica di esecuzione dei dipinti di Giovanni Fattori della Galleria d'Arte Moderna di Palazzo Pitti*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp. 19-30
- [52] G. Perusini, *Materiali e tecniche esecutive del pittore goriziano Giuseppe Tominz (1790-1866)* in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp.247-264

- [53] N. Bertoni, S. Cren, *L'Autoritratto di Giuseppe Tominz con in fratello Francesco: osservazioni sulla tecnica pittorica alla luce del recente restauro*, estratto da *Atti e memorie della Società Istriana di Archeologia e Storia Patria*, XLVIII, Trieste 2000, pp. 401-410
- [54] V. Bertone, A. Rava, *"Cieli sassosi e terreno diafano": indagini sulla tecnica pittorica di Antonio Fontanesi attraverso il fondo della Galleria Civica d'Arte Moderna di Torino*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp 185-204
- [55] S. Rinaldi, *Nino Costa tra Firenze e Roma*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp.205-216
- [56] D. Chelazzi, P. Baglioni, R. Giorgi, V. Mosto, M. Vervat, *Studio dello stato di degrado delle tele di lino di Giovanni Fattori*, in *IV Congresso nazionale IGIC-Lo Stato dell'Arte*, Siena, 28-30 Settembre 2006, pp. 87-93
- [57] L. Furlanetto, M. Favaro, P. Spezzani, T. Perusini, *Studio della tecnica pittorica di Giuseppe Tominz e Antonio Rotta in alcuni dipinti conservati presso i musei provinciali di Gorizia e la fondazione CA.RI.GO di Gorizia*, *VII Congresso Nazionale IGIC- Lo Stato dell'Arte*, Napoli, 8-10 Ottobre 2009, pp. 441-449
- [58] M. Picollo, M. Bacci, L. Boselli, C. Cucci, A. Casini, F. Lotti, M. Poggesi, B. Radicati, L. Stefani, *Indagini spettroscopiche non invasive per la caratterizzazione delle opere pittoriche di Giovanni Fattori conservate presso la Galleria d'Arte moderna a Palazzo Pitti*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp 33-40
- [59] M. Favaro, S. Bianchin, S. Rauli, P.A. Vigato, *Indagini chimico-fisiche per la caratterizzazione dei dipinti di Giovanni Fattori conservati presso la Galleria d'Arte Moderna di Palazzo Pitti*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp 41-50
- [60] G. Perusini, *Le tecniche pittoriche e la formazione artistica a metà Ottocento nelle Accademie di venezia e Vienna* in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, Forum, 2010 pp. 11-40
- [61] A. Porzio, P. Vitagliano, S. Colalucci, *Il restauro dell'Assunta di Domenico Morelli*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp. 113-124

- [62] S. Rinaldi, *Da Hayez a Sartorio, passando per Nino Costa. Tecniche pittoriche a confronto*, in *L'occhio, la mano, la macchina. Pratiche artistiche dell'Ottocento*, a cura di S. Bordini, Roma, Lithos, 1999, pp. 87-106
- [63] P. Bensi, *L'inventario della bottega di colori di Angelo Mattei in Roma (1847)*, in *Arte/ Documento*, n.7, Udine, 1993, pp.255-257
- [64] S. Comingo, *Dalla parte dell'artista: colori e pennelli nella Trieste di metà Ottocento*, in *Le tecniche pittoriche dell'Ottocento in Friuli e a Trieste. La formazione artistica tra Venezia e Vienna*, Forum, 2010, pp.63-72
- [65] S. Bordini, *Colori e Tubetti*, in *L'occhio la mano, la macchina. Pratiche dell'Ottocento*, lithos editrice, Roma, 1999, pp.13-20
- [66] I. Schaefer, C. von Saint-George, K. Lewerentz, *Impressionismo. Dipingere la luce. Le tecniche nascoste di Monet, Renoir e Van Gogh*, Skira, pp.56-59
- [67] ; P. Bensi, *La tecnica della pittura italiana della prima metà dell'Ottocento*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp 65-74
- [68] A cura della Fondazione Giorgio Cini, *Pitture murali nel Veneto e tecnica dell'affresco*, Neri Pozza Editore Venezia, 1960, pp. 146
- [69] A. Gioli, *Materiali industriali per la pittura dell'Ottocento*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, pp. 51-64
- [70] <http://www.archiviodelacomunicazione.it/Sicap/opac.aspx?WEB=MuseiVE>
- [71] <http://www.winsornewton.com/resource-centre/historic-catalogues/>
- [72] <http://www.lefranc-bourgeois.com/beaux-arts/produits-HISThistorique.html>
- [73] M. Favaro, A. Guastoni, F. Marini, S. Bianchin, A. Gambirasi, *Characterization of lapis lazuli and corresponding purified pigments for a provenance study of ultramarine pigments used in works of art*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 2012, pp. 2195-2208
- [74] Z. Kaszowska, K. Malek, M. Pańczyk, A. Mikołajska, *A joint application of ATR-FTIR and SEM imaging with high spatial resolution: Identification and distribution of painting materials and their degradation products in paint cross sections*, *Vibrational Spectroscopy*, (2010) pp. 1-26
- [75] R. J. Gettens, H. Kühn, W.T. Chase, *Lead white in Artists' and pigments. A handbook of Their History and characteristics*, volume 2, Oxford University Press, Roy A. (Ed), New York 1993, pp. 67-81

- [76] J. Kirby, M. Spring, C. Higgitt, *The technology of Eighteenth-and Nineteenth-Century Red Lake Pigments* in *National Gallery bulletin Volume 28 2007*, National Gallery Limited, Roy A. (Ed), London 2007, pp. 72-98
- [77] J. S. Mills, R.W., *The Organic Chemistry of Museum Object. Second edition*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1994
- [78] M.P. Colombini, F. Modugno, *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, John Wiley & Sons, United Kingdom, 2009 pp.196-200
- [79] Mills J.S. *The gas chromatographic examination of paint media. Part I: Fatty acid composition and identification of dried oil films* in *Studies in Conservation*, 1966, 11, 175-185
- [80] G. Osmond, *Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings*, AICCM Bulletin Volume 32, 2011, pp. 1-10
- [81] J. van der Weerd, A. van Loon, J.J.Boon, *FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil*, *Studies in Conservation* 50, 2005, pp. 3-22
- [82] J. D. J. van den Berg, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*, PhD, Università di Amsterdam, 2002
- [83] L. Campanella, A. Casoli, M.P. Colombini, R. Marini Bettolo, M. Matteini, L.M. Migneco, A. Montenero, L. Nodari, C. Piccioli, M. Plossi Zappalà, G. Portalone, U. Russo, M.P. Sammartino, *Chimica per l'arte*, Zanichelli, Bologna, 2007
- [84] L. Robinet, M.C. Corbeil, *The Characterization of Metal Soaps*, *studies in conservation* 48, 2003, pp.23-40
- [85] H. J. Hübschmann, *Handbook of GC/MS. Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
- [86] F.C. Izzo, *20TH Century artists' oil paints: a chemical-physical survey*, PhD, Università Ca' Foscari, 2009-2010
- [87] http://www.archive.org/stream/cu31924031506458/cu31924031506458_djvu.txt
- [88] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *Pigment Compendium. A dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2008, p. 131
- [89] http://www.lefranc-bourgeois.com/beaux-arts/telechargement/A_TELPDF_2010112610570407.PDF
- [90] K. Helwing, *Iron Oxide Pigments. Natural and Synthetic*, in *Artists' Pigments. A handbook of Their History and characteristics, volume IV*, Barbara H. Berrie (Ed.), National Gallery of Art, London, 2007 pp. 39-95

- [91] J. Winter, E.W.FitzHugh, *Pigment Based on Carbon*, in *Artists' Pigments. A handbook of Their History and characteristics, volume IV*, Barbara H. Berrie (Ed.), National Gallery of Art, London, 2007 pp. 1-38
- [92] M. Matteini, A. Moles, *Scienza e Restauro. Metodi di indagine*, Nardini Editore, Firenze, 2002
- [93] M. Bacci, A. Casini, C. Cucci, M. Picollo, B. Radicati, M. Vervat, *Non-invasive spectroscopic measurements on the Il ritratto della figliastra by Giovanni Fattori: identification of pigments and colourimetric analysis*, *Journal of Cultural Heritage* 4, 2003, pp. 329-336
- [94] G. Poldi, *Ricostruire la tavolozza di Pellizza da Volpedo mediante la spettrometria in riflettanza*, in *Il colore dei Divisionisti. Tecnica e teoria, analisi e prospettive di ricerca*, Atti del convegno internazionale di studio (Tortona e Volpedo, 30 settembre-1ottobre 2005); T. Radelet, G. Laquale, *Analisi non invasive su opere di Nomellini e Pellizza: risultati e prospettive di ricerca*, in *Il colore dei Divisionisti. Tecnica e teoria, analisi e prospettive di ricerca*, Atti del convegno internazionale di studio (Tortona e Volpedo, 30 settembre-1ottobre 2005); A. Cagnini, Natalia Cavalca, Monica Galeotti, Maria Luisa Nussio, *La spannocchiatura di Pellizza da Volpedo. La tavolozza dei Divisionisti*, rivista dell'Opificio delle Pietre Dure e Laboratorio di Restauro di Firenze, *OPD restauro*, 18, 2006, pp. 177-184; T. Radelet, A. Scotti Tosini, *La tecnica di Giuseppe Pellizza da Volpedo alla luce di nuove analisi*, in *Effetto luce. Materiali, Tecnica, Conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir-Edizioni Firenze, 2009; A. Mairani, A. Montarsolo, E. Pedemonte, E. Princi, S. Vicini, P. Bensi, *La tavolozza di Giuseppe Pellizza da Volpedo analisi chimica dei materiali pittorici*, *Arkos*, 23, 2011, pp. 39-43; Il quarto stato
- [95] L. Boselli, A. Migliori, A. Piccirillo, M. Picollo, D. Vaudann, M. Vervat, *Per un corretto protocollo di intervento: indagini diagnostiche analitiche non invasive finalizzate allo studio del dipinto bagna penale a portoferrario di Telemaco Signorini*, VI Congresso Nazionale ICIC, Lo stato dell'Arte, Spoleto, 2-4 Ottobre 2008;
- [96] S. Caglio, D. Pacchetti, G. Poldi, M. Fratelli, *La pittura divisionista di Giovanni Segantini. Le analisi non invasive sulle opere della Galleria d'arte moderna, Villa Reale di Milano*, in *Effetto luce. Materiali, Tecnica, Conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir-Edizioni Firenze, 2009
- [97] A. Scotti Tosini, *La tavolozza e la tecnica pittorica di Plinio Novellini, premessa all'analisi di opera della Giannoni (1905-1911)*, in *Induno, Fattori, Novellini, Viani, pittura di storia nella Galleria d'Arte Moderna di Novara*, Cinisello Balsamo (Milano) 2005; T. Radelet, G. Laquale, *Analisi non invasive su opere di Nomellini e Pellizza: risultati e prospettive di ricerca*, in *Il colore dei Divisionisti*.

Tecnica e teoria, analisi e prospettive di ricerca, Atti del convegno internazionale di studio (Tortona e Volpedo, 30 settembre-1ottobre 2005)

[98] D. Bomford, J. Kirby, J. Leighton, A. Roy (a cura di), *Art in the Making: Impressionism*, catalogo della mostra (Londra National Gallery), New Haven-Londra, Yale University press, 1990;

[99] J. Kirby, K. Stonor, A. Roy, A. Bunstock, R. Grout, R. White, *Seurat's Painting Practice: Theory, Development and Technology*, "National Gallery Technical Bulletin", vol. 24, 2003; *Seurat and the Making of la Grande Jatte*, catalogo della mostra (The Art Institute of Chicago), 2004

[100] B. Marino-J.J. Boon, E. Endriks, F. Horr ard, F. Hillion, *Imaging TOF-SIMS and NANO-SIMS studies of barite-celestite particles in grounds from paintings by van Gogh*, in *e-Preservation Science*, 3, 2006, pp. 41-50

[101] S. Rinaldi, *Colori e pigmenti di alcuni dipinti divisionisti analizzati mediante XRF*, in S. Bordini, *Dipingere con la luce. Teoria e tecnica del colore nel Divisionismo italiano*, Eue, Roma 2003, pp. 37-53

[102] F. Rosi, A. Burnstock, K. J. Van den Berg, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials*, *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2009), pp. 1655-1662

[103] A. Callen, *The art of Impressionism. Painting technique & the making of modernity*, Yale University Press, New Haven and London, 2000

[104] S. Rinaldi, *Colore e Pittura. Teorie cromatiche e tecniche pittoriche dall'Impressionismo all'Astrattismo*, Aracne editrice s.r.l., Roma, 2004

[105] B. Ferriani, C. Perazzolli, M. Mattarelli, M. Montagna, S. Gialanella, *Francesco Hayez: Alcune considerazioni sulle preparazioni, sulla tecnica e sulla conservazione*, in *Effetto Luce. Materiali, tecnica, conservazione della pittura italiana dell'Ottocento*, Edifir Edizioni Firenze, 2009, p. 89, nota 1: J.H. Townsend, *The material used by British oil painters throughout the nineteenth century*, *Reviews in Conservation*, 3 (46), 2002; J.H. Townsend, *The materials and techniques of J. M. W. Turner: primings and supports*, *Studies in Conservation*, vol. 39, London, 1994; R. E. Fieux, *Walnut oil-litharge priming for canvas painting*, in *Leonardo*, 20, n.3 (1987), pp. 262-264; J. Nadolny, *The first century of published scientific analyses of the materials of historical painting and polychromy, circa 1780-1880*, *Reviews in Conservation*, 4, London, 2003; R. D. Harley, *Artists' prepared canvases from Winsor & Newton*, *Studies in Conservation*, vol 32, London, 1987; P. Hendy-A.S. Lucas, *the grounds in pictures*, *Museum*, vol.21, 1968; E. S. Quandt, *Observations concerning the application of grounds in 18th century American paintings*, *Bull of th American Group-IIC*, 12(1),

- 1971; J. Zucker, *From the ground up: the ground in 19th century American pictures*, Jour of the American Institute for Conservation, 38, 1999
- [106] L. Veneroso Pesciolini, *L'incedere pittorico di Pietro Benvenuti attraverso le analisi scientifiche*, in *Pittore Imperiale. Pietro benvenuti alla corte di Napoleone e dei Lorena*, a cura di Liletta Fornasari, Carlo Sisi, Sillabe, Firenze, 2009, pp. 208-213
- [107] F. Scotton, *Catalogo della mostra Ippolito Caffi. Viaggio in Oriente 1843-1844*, Arsenale Editrice, Venezia, 1988
- [108] <http://www.irug.org/ed2k/search.asp>
- [109] P. Spezzani, *Riflettoscopia e indagini non distruttive. Pittura e grafica*, Olivetti, Milano, 1992
- [110] E. Heiner Kote, A. Roseler, *Infrared reststrahlen revisited: cominly disegarded optical details related to $n < 1$* , Anal Bioanal Chem (2005) 382: 1987-1992
- [111] P. R. Griffiths, J. A. de Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, second edition, 2007
- [112] M. Melchiorre Di Crescenzo, *Contemporary mural paintings. Study of emulsion paints' stability and evaluation of innovative conservation treatments*, PhD, Università Ca' Foscari, 2010-2011
- [113] M. W. DAVIDSON & M. ABRAMOWITZ, *Optical Mcroscopy*, Olympus America Inc., & Florida State University, 2008
- [114] Maddalena Gardan, Prof.ssa Teresa Perusini, Dott.ssa Monica Favaro, Prof. Elisabetta Zendri, *Un veneziano a Parigi, la tecnica pittorica di Federico Zandomenighi studiata attraverso indagini non invasive e microanalitiche*, tesi di laurea magistrale in Scienze Chimiche per la Conservazione ed il Restauro, Università Ca'Foscari, a.a. 2010-2011
- [115] F. Frezzato, *La materia e il colore. Indagini microstratigrafiche*, in *L'Edipo ritrovato: capolavoro di Giuseppe Bossi nella Villa Comunale di trezzo sull'Adda*, a cura di E. Lissoni, M.Bettini, 2004, pp. 65-69
- [116] A.R. Nicola, *Storia del restauro. Vicende conservative e nuove scoperte*, in *L'Edipo ritrovato: capolavoro di Giuseppe Bossi nella Villa Comunale di Trezzo sull'Adda*, a cura di E. Lissoni, M.Bettini, 2004, pp. 55-61
- [117] E. Lissoni, M. Bettini, *L'Edipo ritrovato: capolavoro di Giuseppe Bossi nella Villa Comunale di Trezzo sull'Adda*, Comune di Trezzo sull'Adda, 2004
- [118] N. Bertoni Cren, *Restauro della famiglia Sinigaglia di Giuseppe Tominz e analisi della preparazione a bianco di piombo*, in *Effetto luce. Materiali, Tecnica, Conservazione della pittura*

italiana dell'Ottocento, Edifir-Edizioni Firenze, 2009; A. Princivalle, *La famiglia Sinigaglia (1832-33), Giuseppe Tominz, dipinto ad olio su tela, Musei Provinciali di Gorizia. Analisi preliminari al restauro conservativo*, Montagnana, 2005 (relazione non pubblicata)

[119] L. Veronesi Pesciolini, *Il restauro*, in Ministero per i Beni e le Attività Culturali, galleria d'arte Moderna di Palazzo Pitti, *L'Adorazione dei pastori di Pietro Benvenuti. L'acquisizione e il restauro*, Firenze, Polistampa, 2001, pp. 15-20

[120] L. Martorelli, *Gonzalvo Carelli e alcune considerazioni sulla tecnica delle carte intelate, in vedute napoletane dell'Ottocento*, Napoli, Electa Napoli, 2002, pp. 15-16

[121] F. Pirani, *Amici e rivali. Ippolito Caffi e Giacomo Caneva tra pittura e fotografia*, in *Roma 1850. Il circolo dei pittori fotografi del Caffè Greco*, Mondadori Electa S.p.a., Milano, 2003, pp. 42-47

[122] G. M. Contessi, *Trattato elementare di chimica generale e particolare teorica e pratica*, per tipi della Minerva, Padova, 1826

[123] J.F. Mérimée, *De la peinture à l'huile, ou des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jan Van Eyck jusqu'à nos jours*, Paris, Huzard 1830.

[124] <http://archive.org/stream/saggioanalitico00marcgoog#page/n29/mode/2up>; L. Marcucci, P. Palmaroli, *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e sul modo di procurarsi gli artefatti gli smalti e le vernici*, prima edizione, Roma, 1816

[125] L. Marcucci, P. Palmaroli, *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e sul modo di procurarsi gli artefatti gli smalti e le vernici*, terza edizione, Milano, 1833

[126] B. Del Vecchio, *Sul modo di dipingere, di dorare, di verniciare, di stuccare e di tingere*, tip. E. libr. Andrea Santini, Venezia, 1842

[127] I. Fiedler, M. A. Bayard, *Cadmium Yellows, Oranges and Reds*, in *Artists' Pigments. A handbook of Their History and characteristics, volume IV*, Barbara H. Berrie (Ed.), National Gallery of Art, London, 2007 pp. 65-108

[128] R. Pietropaoli, A. Milaneschi, *Gialli*, in *La fabbrica dei colori. Pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria*, a cura di S. Rinaldi, G. Quartullo, A. Milaneschi, R. Pietropaoli, S. Occorsio, F. Costantini Scala, G. Minunno, C. Virno, Bagatto libri Soc. Coop. A.r.l., Roma, 1995, p. 242

[129] <http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20110706150900/http://tate.org.uk/research/tateresearch/tatepapers/04autumn/townsend.htm>

[130] Ippolito Caffi, *Lezioni di prospettiva pratica*, terza edizione, Venezia, 1841

- [131] http://www.treccani.it/enciclopedia/ippolito-caffi_%28Dizionario_Biografico%29/; M. Pittaluga, *Caffi Ippolito. Dizionario Biografico degli Italiani*, in *Treccani.it l'Enciclopedia italiana*, - Volume 16, 1973
- [132] G. Perocco, *Ippolito Caffi 1809-1866*, Raccolta di 154 dipinti di proprietà del Museo d'arte moderna Ca' Pesaro-Venezia, Marsilio Editori, 1979
- [133] G. Rossini, L. Leoncini, *Caffi a Genova. La percezione del paesaggio ligure a metà Ottocento*, Skira editore, Milano, 2006
- [134] A. Scarpa, *Caffi. Luci del Mediterraneo*, Skira editore, Milano, 2005
- [135] R. Rosasco, *Ippolito Caffi. Il gusto esotico dell'artista-reporter*, in *Il bollettino*, marzo 2012, serie 11, numero 10, Rivista del gruppo Generali da 1893, Assicurazioni Generali S.P.A (Ed.), Trieste, 2012, pp.48-49
- [136] J.-N. Paillot de Montabert, *Traité complet de la peinture*, Paris, J.F. Delion Libraire 1829-1851, 10 voll.
- [137] Bruker Optics, Ettlingen, Germany, <http://www.brukeroptics.com/alphaaccessories>; <http://www.bruker.com/products/infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routine-spectrometers/alpha/technical-details.html>; <http://www.bruker.com/products/infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routine-spectrometers/alpha/alpha-art-conservation/alpha-art-conservation-analyzer/overview.html>;
- [138] C. Spetsieri Beschi, *Il pittore bellunese Ippolito Caffi in Grecia (1843-1844)* Istituto bellunese di ricerche sociali e culturali, stampa Belluno, 2005
- [139] C. Pietrangeli, A. Caffi, G. Perocco *Vedute romane di Ippolito Caffi*, Palazzo delle esposizioni, giugno-luglio 1959, Roma, Ist. grafico tiberino, 1959.
- [140] F. Pirani, *Scatti di pennello. Caffi e la fotografia delle origini*, in *Caffi. Luci del Mediterraneo*, A. Scarpa (a cura di), Skira editore, Milano, 2005, pp. 73-85
- [141] G. Romanelli, *Disegni e taccuini*, in *Caffi. Luci del Mediterraneo*, A. Scarpa (a cura di), Skira editore, Milano, 2005, pp.69-71
- [142] F. Lugato, C. Tonini, *Ippolito Caffi, pittore nella storia*, in *Caffi a Genova. La percezione del paesaggio ligure a metà Ottocento*, G. Rossini, L. Leoncini (a cura di) Skira editore, Milano, 2006 pp. 101-114
- [143] M. Brescia, *"Onorò l'arte, difese da valoroso la patria, e morì per entrambe nella giornata fatale di Lissa"*. *Caffi e la pittura di marina della seconda metà dell'Ottocento*, in *Caffi a Genova. La*

percezione del paesaggio ligure a metà Ottocento, G. Rossini, L. Leoncini (a cura di) Skira editore,
Milano, 2006 pp. 101-114