

# Metodologie per lo studio di miscele di pigmenti pittorici con spettrometria a fibra ottica

<sup>1</sup>Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Milano  
<sup>2</sup>ICVBC, CNR Milano

## 1. INTRODUZIONE

La tecnica della spettroscopia in riflettanza a fibre ottiche (FORS) con sonda a sfera integratrice consente in modo totalmente non invasivo di ottenere spettri del fattore di riflessione spettrale (nel seguito Riflettanza) nell'intervallo spettrale UV-Vis-NIR (200 nm - 2000 nm a seconda del tipo di rivelatore impiegato) per il riconoscimento di pigmenti pittorici. Nel caso di mescolanze di pigmenti, un database di riflettanze di pigmenti puri non consente un sicuro ed immediato riconoscimento dei pigmenti presenti nella miscela.

In questo lavoro viene presentato un metodo per determinare con ottima approssimazione, a partire dalla misura dello spettro di riflettanza, i coefficienti di scattering S e di assorbimento K del modello di Kubelka-Munk per i pigmenti [1-3]. L'equazione di Kubelka-Munk viene applicata sia alla riflettanza di uno strato di spessore coprente di un pigmento puro, sia alla riflettanza di una mescolanza di pigmento con un pigmento bianco. In questo modo si ottiene un sistema di due equazioni nelle incognite K ed S risolvibile a meno di un coefficiente arbitrariamente posto pari a 1.

I coefficienti K e S così ottenuti, caratteristici dei diversi pigmenti, vengono quindi raccolti in un database mediante il quale è possibile, in linea di principio, studiare il caso di mescolanze di diversi pigmenti in stesure pittoriche. Le concentrazioni dei diversi pigmenti, in questo

caso, non sono facilmente ottenibili se non con tecniche analitiche da laboratorio che richiedono il prelievo di un campione [4].

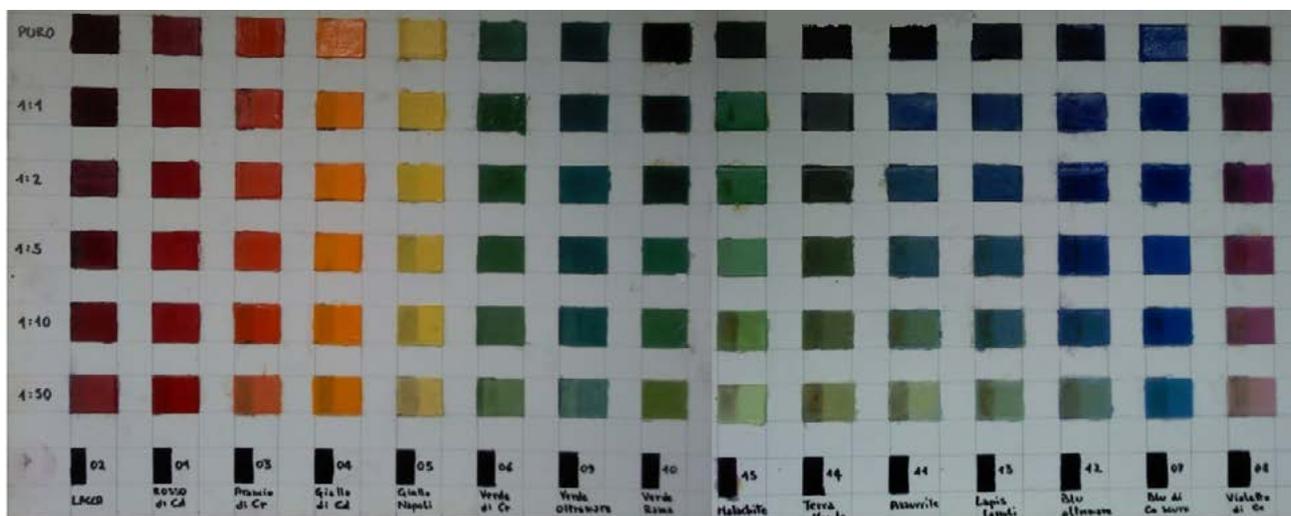
La ricostruzione dello spettro di riflettanza a partire dai coefficienti K ed S permette in primo luogo di prevedere a livello qualitativo i tratti caratteristici dello spettro della miscela [5]. Questo procedimento si è rivelato efficace soprattutto per mescolanze binarie di un pigmento giallo con uno rosso ad ottenere una tinta arancione e per mescolanze di un pigmento blu ed uno giallo ad ottenere una tinta verde.

L'ulteriore passo è la determinazione delle concentrazioni dei due pigmenti presenti nella miscela binaria a partire dallo spettro di riflettanza misurato e dai coefficienti  $K(\lambda)$  e  $S(\lambda)$  ottenuti per i singoli pigmenti.

Dal punto di vista sperimentale lo studio è stato condotto su 17 pigmenti tra quelli più comunemente impiegati in ambito storico-artistico nell'età moderna e contemporanea: Rosso di Cadmio, Lacca rossa di Garanza, Cinabro, Arancio di Cromo, Giallo di Cadmio, Giallo Napoli, Giallo di Zinco, Verde di Cromo, Verde Oltremare, Verde Rame, Terra verde, Malachite, Azzurrite, Blu di Cobalto, Blu oltremare naturale (Lapislazzuli), Blu oltremare artificiale, Violetto di Cobalto [Figura 1].

Questi pigmenti sono già stati studiati con tecniche analitiche non invasive per determinarne la possibilità di riconoscimento quando si presentano, puri, in strati sovrapposti [6].

Figura 1



## 2. MODELLO TEORICO

Il modello di Kubelka-Munk [1] considera mezzi omogenei di spessore finito  $h$  composti da particelle e assume che la radiazione interagente con ciascuna particella subisca diffusione nella stessa direzione della radiazione incidente (modello unidimensionale). A partire dalla definizione di due coefficienti fondamentali (coefficiente di diffusione o di scattering  $S$  e coefficiente di assorbimento  $K$ ) il modello determina l'intensità emergente dallo strato nello stesso verso di quella incidente e quella retrodiffusa. Se sotto lo spessore  $h$  dello strato è presente un fondo bianco (nel contesto della pittura è identificabile con la preparazione) tale fondo riflette indietro la radiazione fin lì giunta, che interagisce nuovamente con le particelle dello strato fino a riemergere. Quando lo spessore è sufficientemente grande (hiding thickness) l'intensità diffusa nel complesso dallo strato del campione non risente delle caratteristiche del fondo, in quanto tutta la radiazione incidente è stata assorbita o retrodiffusa prima di raggiungere il fondo. In tale situazione rapporto tra intensità del fascio retrodiffuso e fascio incidente in tale condizione viene chiamata riflettanza  $R_\infty$  e vale:

$$(1.1) \quad R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2 \frac{K}{S}}$$

dalla quale è possibile ricavare il valore del rapporto  $K/S$ , ma non i singoli  $K$  e  $S$  in modo indipendente.  $K(\lambda)$ ,  $S(\lambda)$  e  $R_\infty(\lambda)$  sono funzione della lunghezza d'onda, ma per brevità, non è riportato nella trattazione che segue.

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

$$(1.2) \quad \frac{K}{S} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \cdot K_i}{\sum_{i=1}^n c_i \cdot S_i}$$

Per poter correlare la forma dello spettro di riflettanza con il tipo di pigmento impiegato è necessario conoscere i coefficienti di scattering ed assorbimento indipendentemente. Sono già stati proposti diversi metodi per determinare queste variabili sperimentalmente, ma nel caso dell'applicazione ai pigmenti dei dipinti risultano poco appropriati per la complessità intrinseca costitutiva dello strato pittorico reale. Ad esempio è possibile il calcolo di  $K$  ed  $S$  a partire dallo spettro di vernici stese con spessore ben determinato (che di certo non si confà al caso

della pittura) o mediante una serie di calcoli riferiti a sottili stesure di pigmento sovrapposte l'una all'altra [2]. Viene qui proposto un semplice metodo che si basa sull'utilizzo di campioni ottenuti da mescolanze omogenee di pigmento puro con il solfato di bario usato come pigmento bianco.

Dalla 1.1 si ricava direttamente il rapporto  $K/S$  (che per brevità indichiamo con  $r_p$ ) in funzione del valore del fattore di riflessione spettrale per ogni lunghezza d'onda:

$$(1.3) \quad r_p = \frac{K_p}{S_p} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Poiché il modello di Kubelka-Munk porta ad avere due incognite  $K(\lambda)$  e  $S(\lambda)$ , sono necessarie due equazioni linearmente indipendenti. Qualsiasi misura su un pigmento steso con spessore superiore all'hiding thickness porta alla stessa descrizione matematica, e quindi allo stesso rapporto riportato nella formula 1.3. Se invece si effettua una misura su una stesura di due pigmenti in mescolanza (per convenienza quello in esame con concentrazione  $c_p$  ed un pigmento bianco con concentrazione necessariamente  $1 - c_p$ ) vale sia la formula 1.2 che la 1.3 riferita alla mescolanza. Da tale uguaglianza si ricava la seguente:

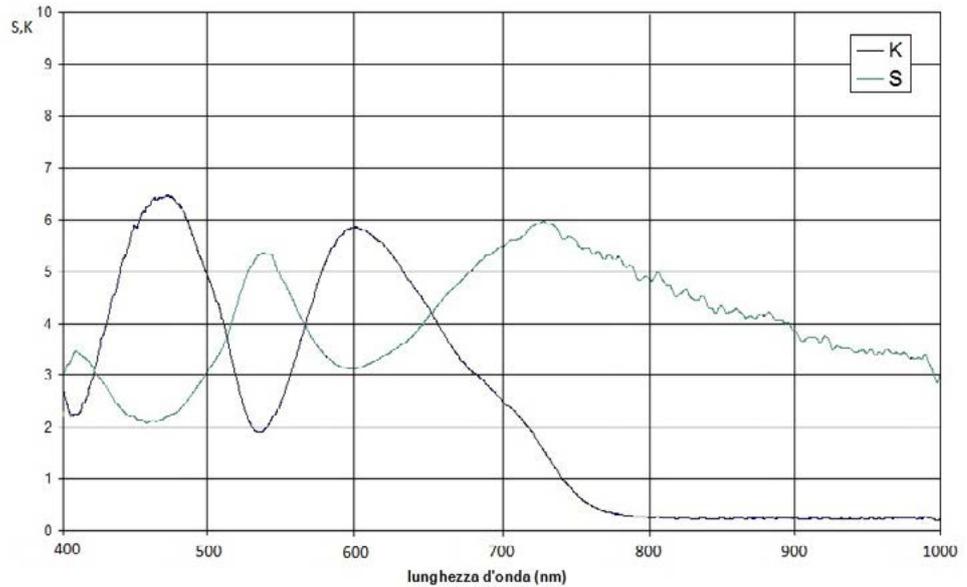
$$(1.4) \quad r = \left( \frac{K}{S} \right)_{misc} = \frac{(1 - R_{\infty, misc})^2}{2R_{\infty, misc}} = \frac{K_p c_p + (1 - c_p) K_W}{S_p c_p + (1 - c_p) S_W}$$

dove il pedice  $W$  indica il secondo pigmento, mentre il pedice  $p$  il pigmento in esame. Una scelta opportuna di secondo pigmento è il bianco di Bario, il quale è caratterizzato da un fattore di riflessione spettrale costante e prossimo al 100%. Per questo pigmento è quindi ragionevole assumere un coefficiente di assorbimento  $K_W$  nullo e considerare il coefficiente di scattering  $S_W$  come costante in funzione della lunghezza d'onda almeno nella regione Vis-NIR (ossia nell'intervallo delle misure effettuate). Con queste ipotesi, risolvendo il sistema contenente le formule 1.3 e 1.4 si ottengono le seguenti:

$$(1.5) \quad S_p(\lambda) = \frac{r}{r_p - r} \cdot \frac{1 - c_p}{c_p} \cdot S_W$$

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

Figura 2 - Verde Ossido di Cromo



che consentono di ricavare i coefficienti di scattering e di assorbimento separatamente misurando  $r_p$  e utilizzando  $c_p$  note. Rimane da determinare a priori il coefficiente di scattering del bianco utilizzato, che può altresì essere posto in modo arbitrario pari a 1. In Figura 2 è mostrato il caso del verde di ossido di Cromo, ma ovviamente questo metodo può essere applicato a qualsiasi pigmento. Una volta determinati i coefficienti  $K(\lambda)$  e  $S(\lambda)$  di diversi pigmenti attraverso la 1.2 si può risalire al rapporto K/S della miscela e da questa mediante la 1.1 allo spettro di riflettanza.

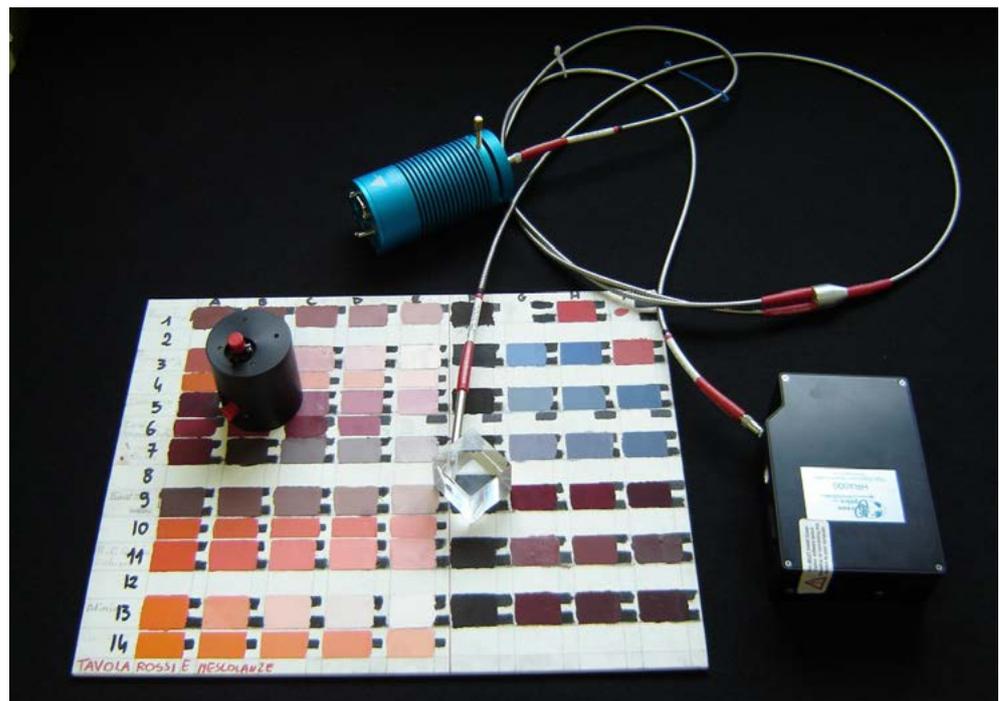
### 3. MATERIALI E METODI

L'apparato strumentale è costituito da uno spettrofotometro (HR4000, OceanOptics®,

Figura 3) con sorgente a lampada alogena (con aggiunto un filtro ciano per attenuare le intensità del picco di emissione, a circa 600 nm, e migliorare quindi il rapporto segnale-rumore nella zona spettrale del blu). La lampada è collegata tramite fibra ottica ad una sonda a sfera integratrice (geometria 8°/d). La radiazione raccolta dalla sonda viene condotta tramite un'altra fibra ottica allo spettrofotometro a reticolo, il quale campiona lunghezze d'onda con una risoluzione effettiva di 2,7 nm tra i 200 e i 1100 nm.

Per un breve periodo è stato disponibile presso il laboratorio uno spettrofotometro a reticolo e fibra ottica ma equipaggiato con un array di elementi InGaAs (sensibili fino a 1700nm). Le misure su questo range esteso (Figura 4 e Figura 5) hanno permesso per alcuni campioni di ottenere per la

Figura 3



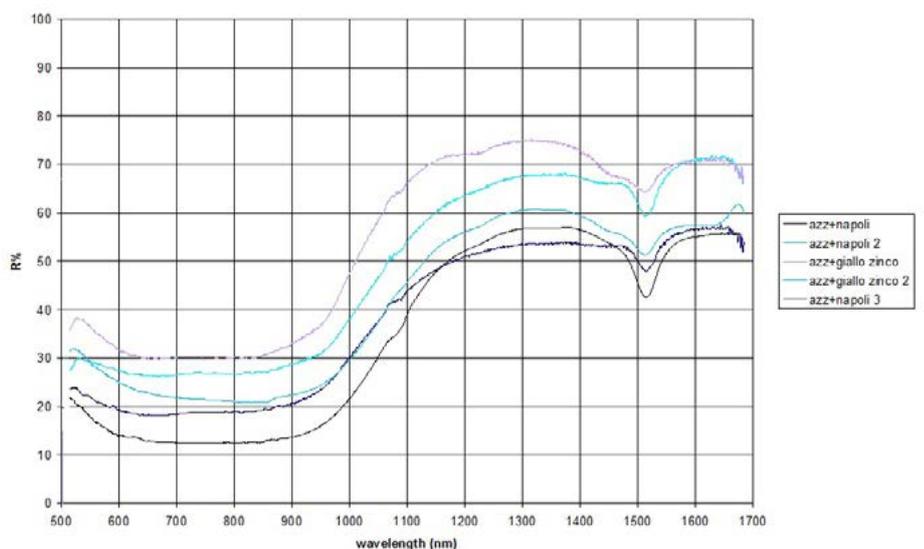


Figura 4

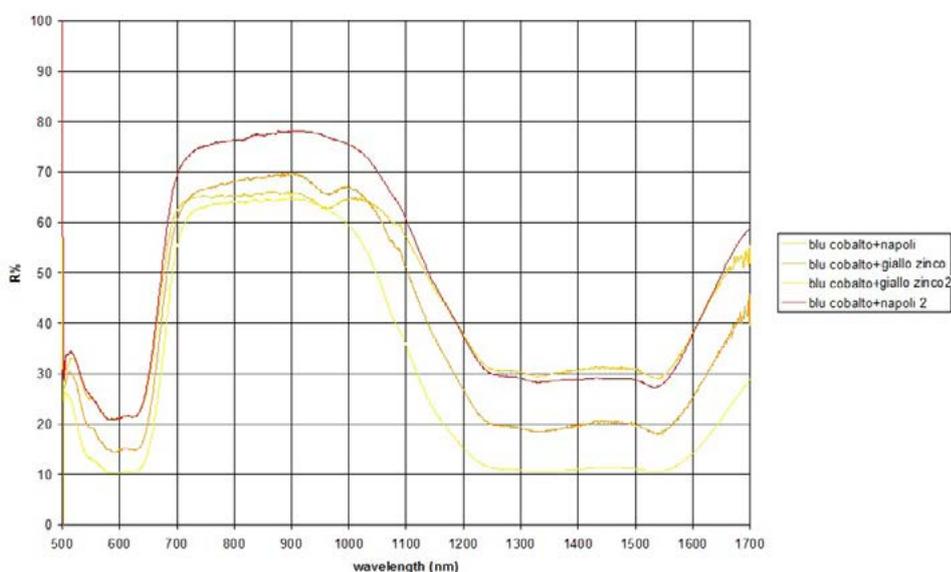


Figura 5

porzione di spettro sovrapposto (500 nm - 1000 nm) un confronto interstrumentale e di valutare l'andamento delle funzioni K ed S al crescere della lunghezza d'onda [10].

Il grafico del fattore di riflessione spettrale usato per la determinazione di K ed S è il risultato di una media di 10 spettri, filtrato con passo di 5 nm.

Per i diversi pigmenti sono state ottenute 5 diverse concentrazioni in bianco così da poter confrontare i risultati di K ed S ottenuti a partire da coppie di campioni differenti. Le mescolanze sono state effettuate secondo la concentrazione in massa pigmento-bianco 1:50, 1:10, 1:5, 1:2, 1:1 oltre al pigmento puro, per 17 pigmenti: Rosso di Cadmio, Lacca rossa di Garanza, Cinabro, Arancio di Cromo, Giallo di Cadmio, Giallo Napoli, Giallo di Zinco, Verde di Cromo, Verde Oltremare, Verde Rame, Terra verde, Malachite, Azzurrite, Blu di Cobalto, Lapislazzuli, Blu oltremare artificiale, Violetto di Cobalto. Le mescolanze, rese visivamente omogenee, sono state stese in olio (e diluite in trementina

per facilitarne l'asciugatura uniforme) con una spatola per uno spessore superiore all'hiding thickness (Figura 1). Per ciascun campione sono stati misurati gli spettri in riflettanza in più punti della superficie.

#### 4. RISULTATI SPERIMENTALI

Applicando le formule 1.5 a ciascuno dei cinque spettri di miscele con il bianco associato allo spettro dello stesso pigmento puro, sono stati ottenuti cinque grafici di K ed S, che di norma si sono rivelati tra loro compatibili. In questo modo si è ottenuto lo spettro dei fattori K ed S riferiti a quello del bianco (posto pari ad 1). Tali spettri hanno sempre il medesimo andamento qualitativo, ma le irregolarità di superficie del campione, le variazioni di irraggiamento della Impada e il disallineamento sorgente-fibra (che comporta una diversa intensità incidente) possono portare a degli shift lungo l'asse del fattore di riflessione spettrale. Poiché il riconoscimento di un pigmento avviene mediante l'identificazione dei suoi massimi e minimi di riflettanza, questo shift non pregiudica

il riconoscimento; è però difficile l'analisi quantitativa.

Il database di  $K(\lambda)$  e  $S(\lambda)$  così ottenuto è stato testato su mescolanze di pigmenti rossi e blu (a formare i porpora), gialli e blu (per i verdi) [8] e gialli e rossi (per le tinte arancioni). I risultati ottenuti seguono bene i profili delle misure sperimentali sui campioni di mescolanze preparati in laboratorio, ma le concentrazioni inserite del modello danno uno spettro con valori sistematicamente inferiori rispetto alla misura sperimentale.

## 5. APPLICAZIONE A MISCELE BINARIE

Una volta costruito un database di valori di  $K$  ed  $S$  relativo a diversi pigmenti, è quindi possibile, in linea di principio, ricavare in modo analitico lo spettro di riflettanza di miscele di pigmenti. A titolo esemplificativo affrontiamo brevemente il caso di miscele con tinta risultante verde (mescola di pigmento blu e giallo).

I pigmenti selezionati in base alla varietà dei loro spettri di riflettanza sono i seguenti: giallo di Napoli, giallo di Zinco, Azzurrite e Blu di

Cobalto; le concentrazioni realizzate sono state differenziate a seconda dei pigmenti coinvolti nelle mescolanze, in modo da ottenere tinte ben diversificate e non troppo simili a quelle dei pigmenti puri coinvolti nella miscela (Figura 4 e Figura 5).

In Figura 6 sono riportati gli spettri di riflettanza elaborati a partire dai valori di  $K$  ed  $S$  calcolati con il metodo descritto nel paragrafo precedente e gli spettri osservati sulle stesure coprenti, nel caso di mescolanze di blu di Cobalto e Giallo di Napoli dalla risultante tinta verde.

Gli spettri di riflettanza misurati sui campioni in mescolanza ad una determinata concentrazione di pigmenti non coincidono con quelli ottenuti con la simulazione alla stessa concentrazione. Correggendo opportunamente la concentrazione usata nella simulazione i due spettri raggiungono un buon livello di sovrapposizione (Figura 7). Si può affermare quindi che qualitativamente la simulazione a partire dal database permette di ricostruire lo spettro della mescolanza, ma non fornisce dati quantitativi affidabili. Alcuni fattori di errore sono stati individuati: l'apparato risente notevolmente delle condizioni di superficie del

Figura 6

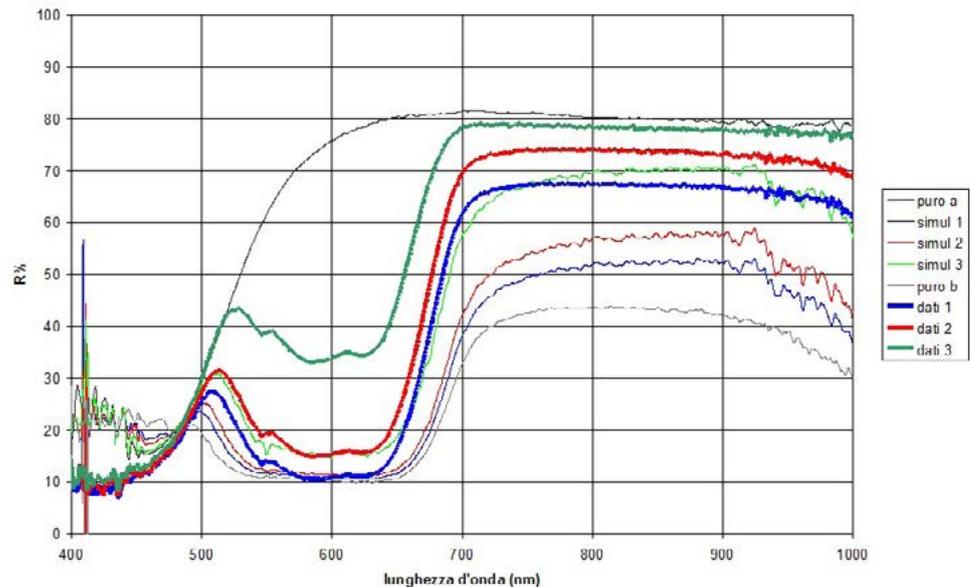
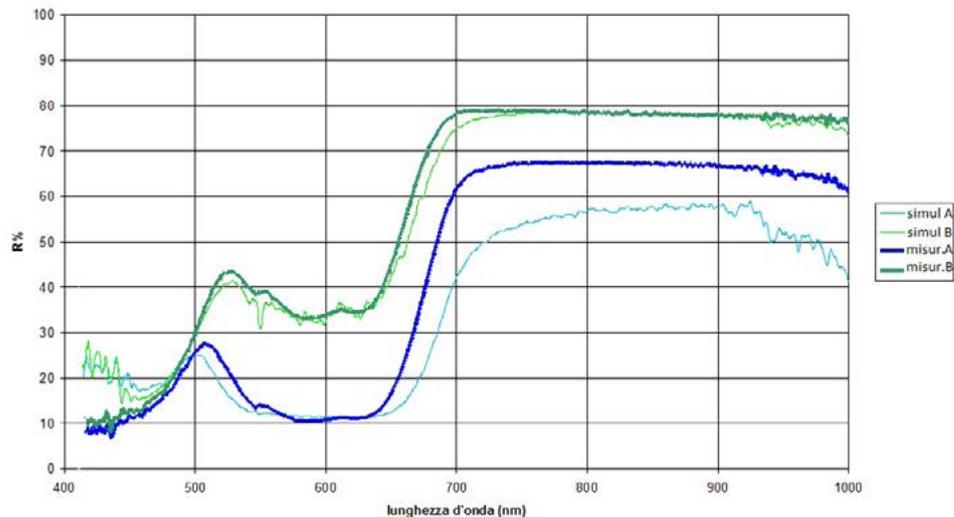


Figura 7



campioni (lucidità, regolarità, omogeneità), la presenza dell'olio nella stesura influenza la componente di radiazione riflessa nella direzione  $8^\circ$  di incidenza della sfera integratrice (e quindi persa dal sistema di raccolta della sfera integratrice). L'errore sulle misure quantitative potrebbe essere attribuito quindi più che ad una insufficienza del modello, ad errori sperimentali che non sono stati tenuti in conto a priori. Va osservato infine che il modello utilizza concentrazioni in peso delle singole componenti laddove l'influenza sull'assorbimento ottico nella miscela è legata a concentrazioni in volume, più complesse da valutare per materiali in polvere come i pigmenti che vengono dispersi in un legante in fase di utilizzo.

Sotto l'aspetto qualitativo il modello descritto ha avuto invece buoni riscontri nelle osservazioni sperimentali.

Nell'ambito di miscele dalla tinta risultante verde è interessante notare lo spostamento verso destra del massimo di riflettanza caratteristico del pigmento blu e della spalla della banda di assorbimento dovuta al giallo verso sinistra all'aumentare della concentrazione del giallo. Questo spostamento, previsto dalla simulazione, è verificato sperimentalmente. In generale la lunghezza d'onda corrispondente al massimo di riflettanza nella banda 450 nm – 550 nm consente il riconoscimento dei pigmenti blu presenti nella miscela, mentre il pigmento giallo è più difficilmente riconoscibile: in parte è identificabile dal comportamento degli spettri nel punto più alto della spalla nella banda 650 nm – 700 nm.

## 6. CONCLUSIONI

L'identificazione dei pigmenti presenti in una stesura di una miscela binaria è, a livello qualitativo, possibile una volta che sono stati ottenuti i grafici dei coefficienti di assorbimento  $K$  e di scattering  $S$  della teoria di Kubelka-Munk (a meno di un fattore di scala  $S_w$ ). Il riconoscimento dei pigmenti avviene sulla base del confronto dello spettro misurato della miscela con alcuni spettri significativi di miscele binarie di diversi pigmenti a diverse concentrazioni, come riportato, per esempio, in Figura 1. In primo luogo si delimita il campo di ricerca dei pigmenti a quelli che possono in mescolanza creare una tinta simile a quella osservata. In particolare per le miscele binarie senza bianco (impiegate in pittura dalla fine del Seicento in poi) si ricorre a miscele di pigmenti blu e gialli per ottenere alcune sfumature di verde e mescolanze di rossi e gialli per sfumature arancioni, mentre più raramente blu e rossi per ottenere tinte viola-magenta (che risultano solitamente molto scure). Confrontando gli

spettri di mescolanze binarie ottenuti mediante il metodo descritto nel paragrafo 4 con quello osservato sul campione è possibile risalire in maniera qualitativa alla coppia di pigmenti presenti. Allo stato attuale l'analisi quantitativa per valutare le concentrazioni dei due pigmenti presenti non è realizzabile con sufficiente precisione. A partire dai grafici delle mescolanze ottenibili dai valori di  $K(\lambda)$  e  $S(\lambda)$  dei pigmenti. I problemi che compromettono al momento una misura quantitativa più precisa sono l'instabilità dell'apparato di misura e l'irregolarità dei campioni pittorici da confrontare con gli spettri ricostruiti attraverso i coefficienti  $K(\lambda)$  e  $S(\lambda)$ .

## BIBLIOGRAFIA

[1] P. Kubelka, F. Munk: Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Zeitschrift für technische Physik 12 (1931), 593-601.

[2] L. Simonot, M. Elias, E. Charron – Special visual effect of art glazes explained by radiative transfert equation – Applied Opt. vol.43, 12, 2001 – 2580-2587

[3] G. Antonioli, A. Della Patria, F. Fermi, C. Oleari, S. Omarini, R. Pocolo, R. Reverberi – Proprietà della riflettanza spettrale secondo il modello Kubelka-Munk-Saunderson – Colore e colorimetria: contributi multidisciplinari vol. V. 2009 – pp. 245-253

[4] Baldelli P., Bonizzoni L., Gambaccini M., Gargano M., Ludwig L., Milazzo M., Pasetti L., Petrucci F., Prino F., Ramello L., Scotti M. - Application of the K-edge X-ray technique to map pigments of art paintings: Preliminary results, In: Il nuovo cimento della Società Italiana di Fisica. C, Geophysics and space physics. - ISSN 1124-1896. - 29 C:6(2006). - p. 663-672.

[5] D. Pandini – Studi per la modellizzazione della riflettanza spettrale negli strati pittorici, tesi di dottorato (2012)

[6] M. Bertucci, L. Bonizzoni, N. Ludwig, M. Milazzo – A new model for X-ray fluorescence autoabsorption analysis of pigment layers. In: X-ray spectrometry. - ISSN 0049-8246. - ISSN 1097-4539. - 39:2 (2010), pp. 135-141. doi: 10.1002/xrs.1216

[7] P. Kubelka: New Contribution of the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. - 1948- Part I. JOSA A 38 (448-457)

[8] N. Ludwig, M. Gargano, A. Galli, A. Moneta – Identificazione di pigmenti con spettrofotometria Vis-NIR: il caso dei pigmenti verdi. in AScienza e Beni Culturali Atti V congresso AIAR. Morrone editore Siracusa 2008 ISBN 978-88-95936-11-6

[9] A. Moneta, N. Ludwig, G. Poldi, M. Gargano – Cambiamenti di colore in mescolanze con bianco. Uno studio su pigmenti antichi. Conferenza Nazionale Colore e Colorimetria, Quaderni di ottica e fotonica, Firenze, - 2005 - volume 13, pp.157-164

[10] M. Gargano, N. Ludwig, G. Poldi - A new methodology for comparing IR reflectographic systems, Infrared Physics & Technology, 49, 249–253, 2007.