

# FORS, FIBER OPTICS REFLECTANCE SPECTROSCOPY CON GLI SPETTROMETRI MINIATURIZZATI PER L'IDENTIFICAZIONE DEI PIGMENTI

di Antonino Cosentino

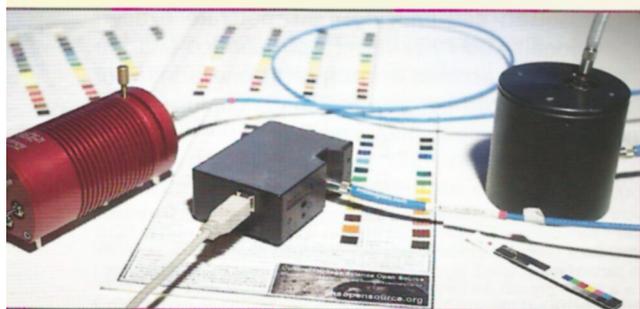


Fig. 1 - Sistema FORS, Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, sviluppato dalla GHT Photonics srl con componenti Ocean Optics: da sinistra a destra, lampada ad incandescenza, spettrometro modello USB4000 e sfera integratrice.

Questo articolo riporta i risultati dei test di un sistema FORS (*Fiber Optics Reflectance Spectroscopy*) assemblato con componenti *Ocean Optics*.

Questa ditta ha sviluppato una linea di spettrometri miniaturizzati e dal costo estremamente contenuto. Le trascurabili dimensioni e peso di questo sistema FORS lo rendono uno strumento assolutamente adatto alle indagini dell'arte in cantiere. Sono stati testati 54 pigmenti storici in polvere e stesi con gomma arabica, tempera all'uovo, olio e affresco. Il sistema è stato provato su un quadro dell'800 e su opere murali del barocco siciliano.

La FORS è stata utilizzata per le indagini dell'arte per almeno 3 decenni. Nel 1987 fu pubblicato un articolo che introduceva l'applicazione della FORS alle indagini per l'arte [1] e nel 1997 un'altra pubblicazione mostrava i risultati dell'indagine tramite FORS degli affreschi della cappella Brancacci [2]. La ricerca FORS continua con un database di spettri FORS online [3] e recenti studi per l'identificazione dei pigmenti in polvere e stesi con diverse tecniche [4, 5, 6, 7, 8] e specificatamente su pitture murali [9] e manoscritti [10], nonché l'identificazione delle tinture [11], per la diagnostica del degrado delle plastiche utilizzate in arte moderna [12] e la selezione dei pigmenti per il restauro [13].

Il vantaggio di questa tecnica rispetto ad altre spettroscopie, come la Raman e la Fluorescenza a raggi X, è che le componenti strumentali richieste possono essere relativamente economiche: una sorgente luminosa, uno spettrometro e due fibre ottiche, una per illuminare il campione e l'altra per raccogliere la luce riflessa. Se si sceglie di lavorare specificamente nello spettro visibile, includendo solo una piccola porzione del vicino infrarosso e del vicino ultravioletto, tra circa 360 nm e 1000 nm, la strumentazione ha davvero costi contenuti. D'altra parte molti gruppi di ricerca che fanno spettroscopia FORS nelle regioni spettrali UV-Vis-NIR con strumentazione portatile, usano apparecchiature più sofisticate e conseguentemente più costose per raggiungere maggiore accuratezza, sensibilità e riproducibilità delle misure. Questo articolo si propone di mostrare cosa è possibile fare specificamente con un sistema di tipo economico.

Anche il significato di uno spettro FORS è molto semplice; mostra per ogni lunghezza d'onda, il rapporto tra l'intensità della luce riflessa e l'intensità della luce incidente, misurato rispetto allo standard usato per tarare il sistema. Questo rapporto si chiama riflettanza e si esprime in percentuale (%).

Uno spettro di riflettanza può dare indicazioni sull'identificazione dei pigmenti dal momento che la luce che non è riflessa è assorbita o trasmessa in base alla composizione chimica del materiale analizzato. Da tempo *Ocean Optics* ha perseguito la miniaturizzazione della sua linea di spettrometri in figura 2. Le piccole dimensioni ed il peso contenuto sono qualità estremamente importanti per chi si occupa di diagnostica nei cantieri di restauro. Infatti, fuori dallo studio di conservazione o dal laboratorio scientifico, la possibilità di trasportare agevolmente gli strumenti è spesso l'elemento decisivo che ne determina il loro effettivo utilizzo. Le indagini in cantiere si fanno salendo su alte impalcature per raggiungere gli elementi di interesse e spesso in ambienti angusti. La portabilità degli strumenti è perciò determinante, per cui, la miniaturizzazione dello spettrometro USB4000 è particolarmente utile per quest'applicazione dove l'oggetto d'interesse dev'essere raggiunto tramite impalcatura. La leggerezza è inoltre apprezzabile anche per chi come l'autore, fornisce indagini diagnostiche viaggiando con i propri strumenti.



Fig. 2 - Lo spettrometro USB4000, parte del sistema FORS testato in questo articolo, sta tutto in una mano e pesa meno di 200 gr.

Un altro vantaggio della linea di prodotti Ocean Optics è la modularità. Si acquista uno spettrometro e completandolo con le opportune sonde e sorgenti, lo si può utilizzare per realizzare diversi tipi di spettroscopie; di riflettanza, di trasmittanza e di fluorescenza nonché colorimetria.

### STRUMENTAZIONE

Come mostra la figura 1, il sistema FORS è composto da soli 4 elementi; la sorgente luminosa, lo spettrometro, la sonda e le fibre ottiche che hanno lo scopo pratico di veicolare la luce della sorgente sul campione e raccogliere la luce riflessa per essere analizzata dallo spettrometro. L'uso delle fibre ha anche altri importanti vantaggi: veicolano sul campione solo la luce della sorgente, senza trasportarne il calore che nel caso della lampada ad incandescenza utilizzata per la FORS è notevole e potrebbe danneggiare l'oggetto; essendo maneggevoli e leggere consentono di raggiungere facilmente posizioni poco accessibili. Lo spettrometro è gestito dal software Oceanview della Ocean Optics che rispetto al precedente SpectraSuite, risulta molto più intuitivo e permette in pochi passaggi, con il suo wizard, di mettere a punto il tipo di spettroscopia desiderata.

### Sorgente luminosa

Si è utilizzata una lampada tungsteno alogena HL-2000-FHSA di Ocean Optics con uno spettro di emissione tra 360 e 2000 nm, potenza 7 W e temperatura di colore di 2960 K. La lampada è dotata di elettronica interna che ne stabilizza la luce dopo 5 minuti dall'accensione, proprietà molto importante per la qualità della misura FORS.

### Spettrometro

L'USB4000 è costituito da un array lineare CCD di 3648 pixel, un reticolo di diffrazione che opera tra 360-1000 nm e ha una risoluzione di 1,5 - 2,3 nm (FWHM). Gli spettri sono stati acquisiti con i seguenti parametri: integration time: 5 sec, scans to average: 4, boxcar width: 5. Mentre la misura è decisamente buona nel range visibile, il rumore aumenta ai margini degli spettri. Questo effetto è dovuto alla mancanza di responsività da parte del detector nell'infrarosso e alla mancanza di potenza dell'illuminatore nell'ultravioletto. Esistono ovviamente altri strumenti che rendono più precisa la misura anche in queste bande, ma i costi aumentano e non è comunque necessaria una maggiore prestazione in queste bande in quanto le informazioni necessarie alla identificazione dei pigmenti sono contenute per la maggior parte nel range del visibile.

### Sonda

Sono state provate due sonde; la sonda di riflettanza R400-7-UV/VIS e la sfera integratrice ISP-R, entrambe della Ocean Optics. La sonda R400-7-UV/VIS è una fibra ottica biforcata e provvista di una ferrula, figura 14. Si usa semplicemente collegando un capo alla sorgente luminosa e l'altro allo spettrometro. La luce diffusa è raccolta sullo stesso angolo di quella incidente, tuttavia la ferrula è orientabile dall'operatore e si possono effettuare letture sia a 0/0 che a 45/45, minimizzando la componente riflessa, o ad angoli arbitrari. Per le indagini FORS presentate in questo lavoro si è preferita la sfera integratrice che media le componenti riflessa e diffusa, restituendo uno spettro che è caratteristico del materiale in sé e non dipende dallo specifico orientamento con cui si esegue la misura.

### CAMPIONI

I 54 pigmenti storici sono prodotti dalla Kremer Pigmente e tutte le informazioni sulla loro preparazione e composizione sono disponibili sul sito della Kremer.

La tabella 1 riporta i nomi dei pigmenti ed il loro codice prodotto per l'univoca identificazione sul sito della Kremer. I pigmenti sono stati analizzati in polvere e stesi con gomma arabica, tempera all'uovo e olio di lino su carta per acquerello di cellulosa e cotone, prodotta da Fabriano 270gr/m<sup>2</sup> priva di lignina e di acidità. Il suo spettro di riflettanza è piatto, figura [3], senza caratteristiche dominanti. Queste stesure, chiamate dall'autore "pigments checker" sono visibili in figura [1]. I pigmenti sono stati stesi anche con la tecnica dell'affresco su un supporto di intonachino preparato con una miscela di polvere di marmo e grassello di calce in proporzione 2:1.

<b>Neri</b>	Violetto di Cobalto, 45800	<b>Rossi</b>	Calce, 58000
Nero d'avorio, 12000	<b>Bruni</b>	Alizarina, 23600	<b>Gialli</b>
Nero di vite, 47000	Terra di Siena bruciata, 40430	Rosso di cadmio, 21120	Giallo di cadmio, 21010
Nero d'ossa, 47100	Terra d'ombra bruciata, 40710	Rosso di piombo, 42500	Giallo di cobalto, 43500
Nero di lampada, 47250	Bruno Van Dyke, 41000	Ocra rossa, 11574	Giallorino I, 10100
<b>Blu</b>	Terra di Siena, 17050	Vermiglione, 10610	Giallorino II, 10120
Azzurrite, 10200	Terra d'ombra, 40610	Lacca di garanza, 372051	Litargirio, 43010
Azzurrite artif., 10184	<b>Verdi</b>	Lacca (coctus lacta), 36020	Giallo di Napoli, 10130
Blu di cobalto, 45730	Verdi di cadmio, 44510	Rosso di cocciniglia, 42100	Orpimento, 10700
Blu egiziano, 10060	Verde di cromo, 44200	Realgar, 10800	Zafferano, 36300
Indigo, 36005	Verde di cobalto, 44100	<b>Bianchi</b>	Ocra gialla, 40010
Blu Maya, 36007	Terra verde, 11000	Bianca, 46000	Lacca di reseda, 36262
Blu di Prussia, 45202	Malachite, 10300	Bianco di zinco, 46300	Gommaquatta, 37050
Smalto, 10000	Verde ftalato, 23000	Litopone, 46100	
Ultramarino nat., 10510	Verderame, 44450	Bianco di Titanio, 46200	
Blu ftalato, 23050	Verde cromo idrato, 44250	Gesso, 58300	

Tab. 1 - I 54 pigmenti storici analizzati in questo lavoro sono prodotti dalla Kremer Pigmente. Le informazioni sulla loro composizione e metodo di produzione si trovano sul sito della ditta.

## RISULTATI

### Pigmenti Bianchi

Gli spettri di riflettanza dei 6 pigmenti bianchi analizzati sono riportati in figura [3]. I pigmenti bianco di titanio e bianco di zinco si caratterizzano per il noto [14] forte assorbimento della componente ultravioletta. Il litopone è una miscela di solfato di bario, che è un ottimo riflettore [15, 16] e ha uno spettro piatto, e solfuro di zinco che è responsabile delle bande di assorbimento nell'ultravioletto e tra 650 e 800 nm. La bianca ed il gesso hanno spettri piatti mentre la calce è caratterizzata dalla crescente riflettanza all'aumentare della lunghezza d'onda.

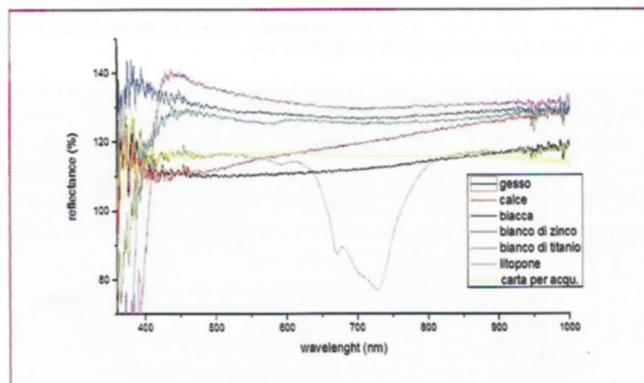


Fig. 3 - Spettri di riflettanza di 6 pigmenti bianchi e della carta per acquerello.

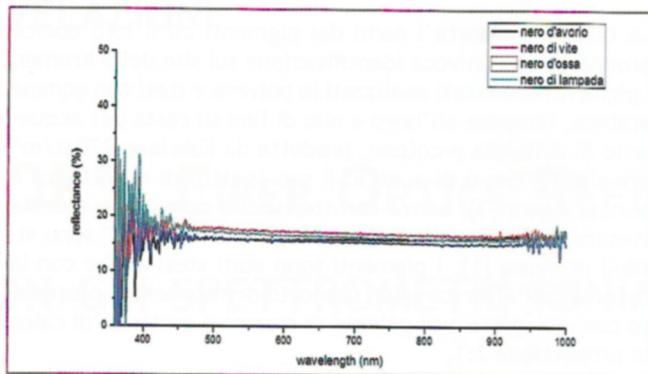


Fig. 4 - Spettri di riflettanza di 4 pigmenti neri.

#### Pigmenti Neri

Gli spettri di riflettanza dei 4 pigmenti neri analizzati sono riportati in figura [4]. I pigmenti non mostrano nessuna caratteristica utile ad identificarli. Il loro spettro è piatto e la riflettanza bassa.

#### Pigmenti Blu

Gli spettri di riflettanza degli 11 pigmenti blu analizzati sono riportati nelle figure [5] e [6]. Azzurrite e azzurrite artificiale mostrano il caratteristico picco intorno a 450 nm. Lo smalto e' caratterizzato da una banda di assorbimento a sua volta divisa in tre sotto bande [6] con minimi a 540 nm, 590 nm e 640 nm. Il violetto di cobalto ha una banda di assorbimento che invece si divide in due sotto bande con minimi a circa 490 nm e 580 nm. Il blu cobalto mostra una riflettanza costante nell'infrarosso, figura [5]. Indigo e blu Maya esibiscono spettri simili, come ci si aspetta, avendo lo stesso cromoforo, l'indigotina, e mostrano la caratteristica banda di assorbimento tra circa 600 nm e 700 nm [11] e la rapida crescita della riflettanza nell'infrarosso con il flesso tra 750 nm e 780 nm. Il blu egiziano ha un picco a 950 nm che puo' assegnarsi alla fluorescenza infrarossa [17]. Il blu di Prussia è caratterizzato dal suo spettro quasi totalmente piatto mentre il blu phthalo dal flesso a 930 nm e l'ultramarino dalla sua caratteristica forma [6].

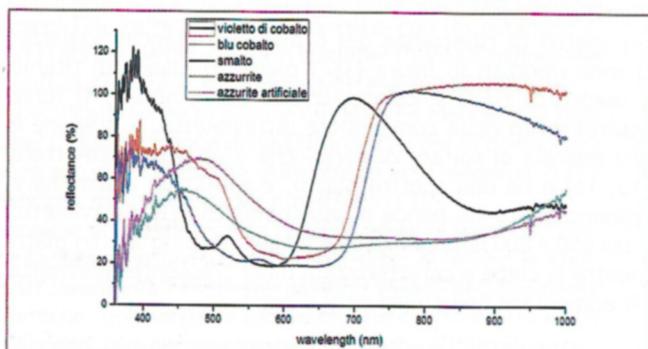


Fig. 5 - Spettri di riflettanza di 5 pigmenti blu.

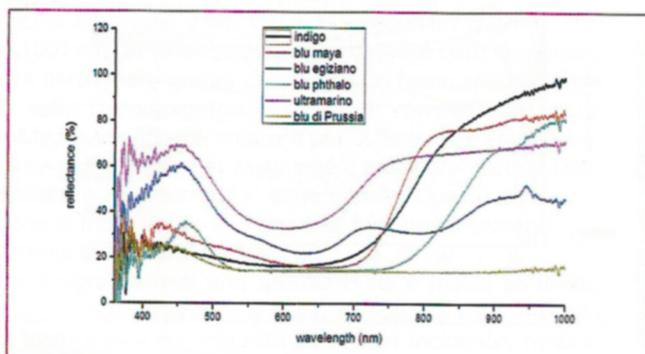


Fig. 6 - Spettri di riflettanza di 6 pigmenti blu.

#### Pigmenti Verdi

Gli spettri di riflettanza degli 8 pigmenti verdi analizzati sono riportati nella figura [7]. I pigmenti verdi presentano molte caratteristiche utili alla loro identificazione. Il verde di cromo idrato e il verde cromo sono caratterizzati dall'intensa riflettanza nell'infrarosso e dai loro due picchi, a 400 nm e 530 nm per il verde di cromo e 380 nm e 510 nm per il verde cromo idrato. Solo per questi due pigmenti verdi di un sistema FORS più preciso nell'ultravioletto sarebbe apprezzabile per ottenere degli spettri meglio definiti del picco nell'ultravioletto. Il verde di cobalto ha la stessa intensa riflettanza ma, a differenza dei primi due pigmenti, ha un solo picco a 530 nm. Il verde di cadmio ha un picco nell'infrarosso a 890 nm. Il verde phthalo ha un picco a 500 nm ed è il pigmento verde con la riflettanza nell'infrarosso che cresce alle lunghezze d'onda maggiori. Il verderame si riconosce per il suo picco a 490 nm e la bassa riflettanza per tutto lo spettro. Infine, la malachite si distingue per la sua larga banda di assorbimento tra 600 nm e 900 nm [6] e la terra verde per i due picchi a circa 560 nm e 810 nm caratteristici della celadonite [9].

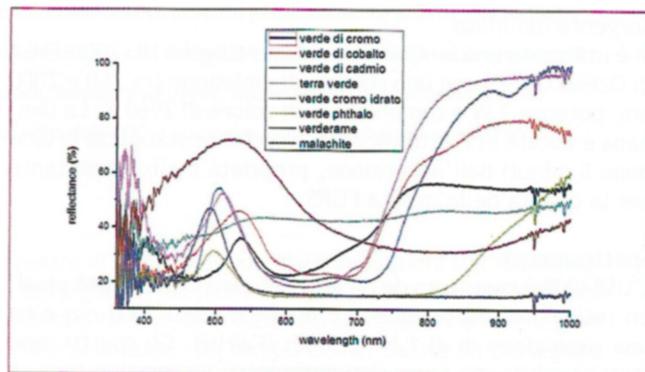


Fig. 7 - Spettri di riflettanza di 8 pigmenti verdi.

#### Pigmenti Gialli

Gli spettri di riflettanza degli 11 pigmenti gialli analizzati sono riportati nella figura [8]. I gialli presentano poche caratteristiche. Il giallo di cadmio ha l'assorbimento tra 650 e 800 nm riscontrato nel litopone e dovuto al solfuro di zinco. L'ocra gialla si riconosce per la caratteristica forma ad S [18]. Il giallo di piombo ha una spalla caratterizzante a 640 nm. Gli altri gialli si caratterizzano solo per la diversa posizione del flesso dopo la regione del blu, figure [8, 9].

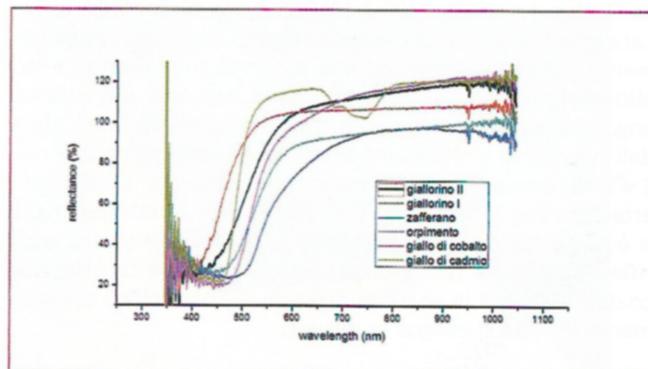


Fig. 8 - Spettri di riflettanza di 6 pigmenti gialli.

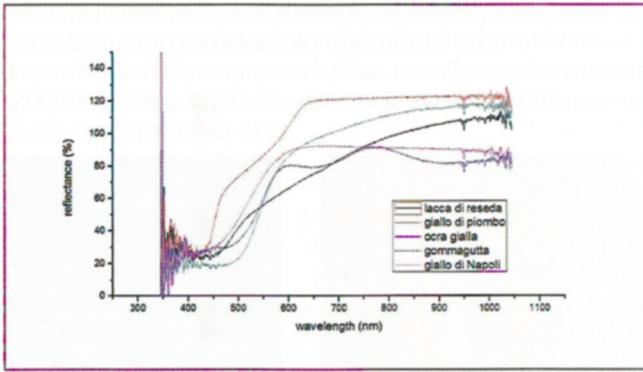


Fig. 9 - Spettri di riflettanza di 5 pigmenti gialli.

**Pigmenti Rossi**

Gli spettri di riflettanza dei 9 pigmenti rossi analizzati sono riportati nelle figure [10] e [11]. Anche i pigmenti rossi hanno spettri di riflettanza molto simili. Si distingue il realgar per un flesso a 740 nm e l'ocra rossa per la tipica forma ad S [9]. La lacca di garanza e' caratterizzata dalla banda di assorbimento a circa 515 nm [11]. Il vermiglione ha un caratteristico e rapido aumento della riflettanza con il flesso a 600 nm [9].

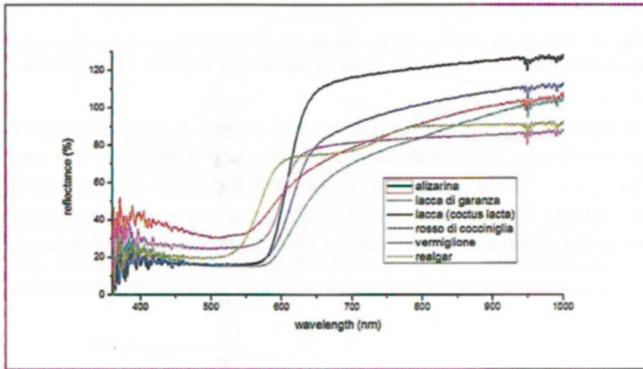


Fig. 10 - Spettri di riflettanza di 6 pigmenti rossi.

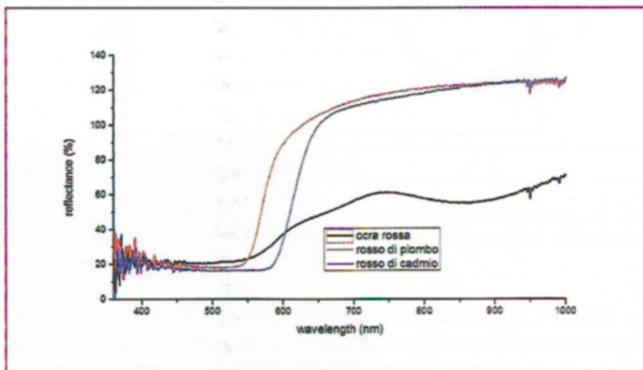


Fig. 11 - Spettri di riflettanza di 6 pigmenti rossi.

**Pigmenti Brun**

Gli spettri di riflettanza dei 5 pigmenti bruni analizzati sono riportati nella figura [12]. Tra i 5 pigmenti bruni analizzati si distinguono solo la terra di Siena e la terra di Siena bruciata per la caratteristica forma ad S [9].

**CASI STUDIO**

Madonna e quattro Angeli, olio su tela, fine 1800. Le immagini multispettrali di questo dipinto sono state già pubblicate e discusse [19]. L'indagine multispettrale è preliminare ad ogni indagine spettroscopica perché permette di indivi-

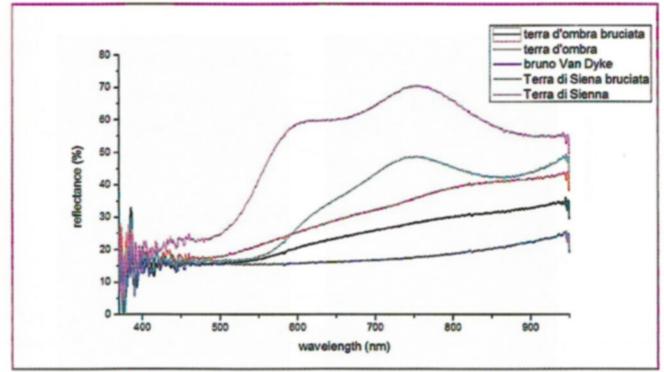


Fig. 12 - Spettri di riflettanza di 5 pigmenti bruni.

duare aree d'interesse da analizzare con le tecniche spettroscopiche che sono invece puntuali. La figure [13] mostra le immagini multispettrali dell'area corrispondente all'angolo in alto a sinistra.



Fig. 13 - Il dipinto "Madonna e quattro Angeli", olio su tela, fine 1800, immagini multispettrali del drappo rosso dell'angelo in alto a sinistra. Nella foto del visibile i numeri indicano le posizioni testate con la FORS.

Nella foto di fluorescenza ultravioletta si vede la presenza di diversi interventi di restauro che appaiono scuri. Si è cercato di identificare con la FORS, figure [14] e [15], nell'area del drappo rosso dell'angelo in alto a sinistra, il pigmento rosso originale e quello del ritocco. Gli spettri FORS dei punti 2, 4, 6 (area ritoccata) e 3 (area originale) mostrano spettri non distinguibili. Questo non sorprende, infatti l'indagine multispettrale suggerisce il vermiglione per l'area originale ed il rosso di cadmio per il ritocco. Infatti, il rosso di cadmio è identificato con certezza grazie alla sua fluorescenza infrarossa [20, 21]. Al contrario negli spettri FORS questi due pigmenti hanno spettri non distinguibili, come questo nella sezione relativa ai rossi.



Fig. 14 - Il dipinto "Madonna e quattro Angeli", olio su tela, fine '800, viene esaminato nel laboratorio "Cultural Heritage Science Open Source" dall'autore con il sistema FORS della Ocean Optics. In primo piano la sorgente alogena e lo spettrometro miniaturizzato USB4000.

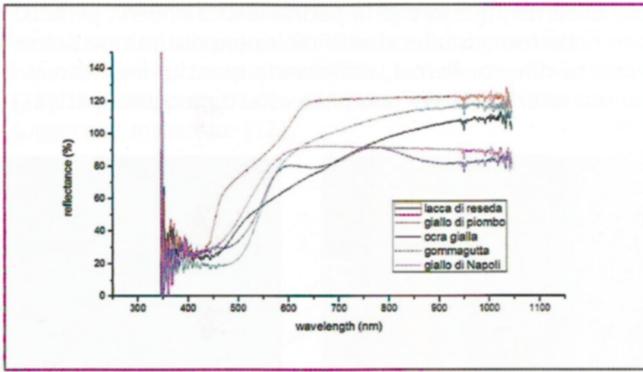


Fig. 9 - Spettri di riflettanza di 5 pigmenti gialli.

**Pigmenti Rossi**

Gli spettri di riflettanza dei 9 pigmenti rossi analizzati sono riportati nelle figure [10] e [11]. Anche i pigmenti rossi hanno spettri di riflettanza molto simili. Si distingue il realgar per un flessò a 740 nm e l'ocra rossa per la tipica forma ad S [9]. La lacca di garanza e' caratterizzata dalla banda di assorbimento a circa 515 nm [11]. Il vermiglione ha un caratteristico e rapido aumento della riflettanza con il flessò a 600 nm [9].

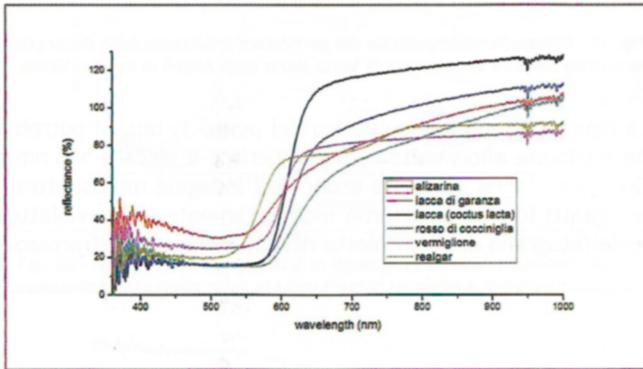


Fig. 10 - Spettri di riflettanza di 6 pigmenti rossi.

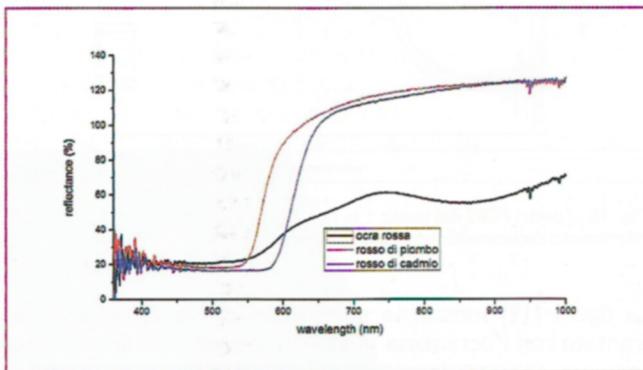


Fig. 11 - Spettri di riflettanza di 6 pigmenti rossi.

**Pigmenti Brunì**

Gli spettri di riflettanza dei 5 pigmenti brunì analizzati sono riportati nella figura [12]. Tra i 5 pigmenti brunì analizzati si distinguono solo la terra di Siena e la terra di Siena bruciata per la caratteristica forma ad S [9].

**CASI STUDIO**

Madonna e quattro Angeli, olio su tela, fine 1800. Le immagini multispettrali di questo dipinto sono state già pubblicate e discusse [19]. L'indagine multispettrale è preliminare ad ogni indagine spettroscopica perché permette di indivi-

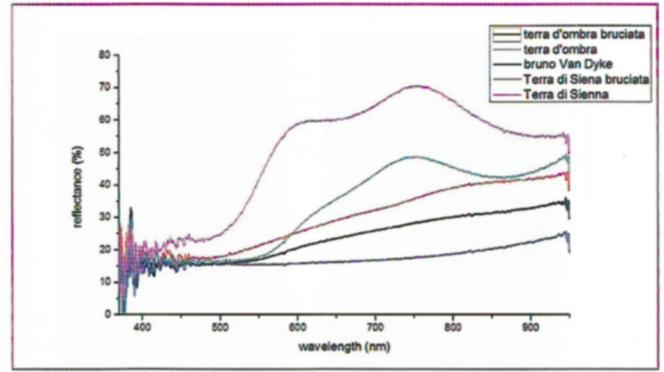


Fig. 12 - Spettri di riflettanza di 5 pigmenti brunì.

duare aree d'interesse da analizzare con le tecniche spettroscopiche che sono invece puntuali. La figure [13] mostra le immagini multispettrali dell'area corrispondente all'angolo in alto a sinistra.



Fig. 13 - Il dipinto "Madonna e quattro Angeli", olio su tela, fine 1800, immagini multispettrali del drappo rosso dell'angelo in alto a sinistra. Nella foto del visibile i numeri indicano le posizioni testate con la FORS.

Nella foto di fluorescenza ultravioletta si vede la presenza di diversi interventi di restauro che appaiono scuri. Si è cercato di identificare con la FORS, figure [14] e [15], nell'area del drappo rosso dell'angelo in alto a sinistra, il pigmento rosso originale e quello del ritocco. Gli spettri FORS dei punti 2, 4, 6 (area ritoccata) e 3 (area originale) mostrano spettri non distinguibili. Questo non sorprende, infatti l'indagine multispettrale suggerisce il vermiglione per l'area originale ed il rosso di cadmio per il ritocco. Infatti, il rosso di cadmio è identificato con certezza grazie alla sua fluorescenza infrarossa [20, 21]. Al contrario negli spettri FORS questi due pigmenti hanno spettri non distinguibili, come questo nella sezione relativa ai rossi.



Fig. 14 - Il dipinto "Madonna e quattro Angeli", olio su tela, fine '800, viene esaminato nel laboratorio "Cultural Heritage Science Open Source" dall'autore con il sistema FORS della Ocean Optics. In primo piano la sorgente alogena e lo spettrometro miniaturizzato USB4000.

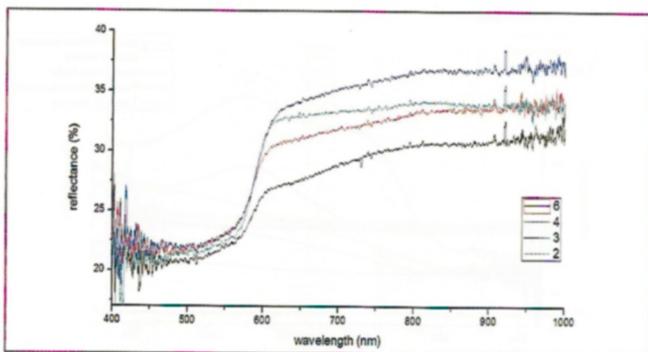


Fig. 15 - Spettri FORS dei punti 2, 4, 6 (area ritoccata) e 3 (area originale) sull'ala dell'angelo in alto a sinistra.

### CHIESA DI SANTA MARIA DEGLI ANGELI, ASSORO, SICILIA

Assoro è un paese dall'impianto medievale sui monti Erei, situati al centro della Sicilia. Nel passato ebbe un ruolo importante nella storia siciliana. Cicerone nelle sue *Verrine* definisce gli Assorini "viri fortes et fideles" perché riuscirono ad impedire a Verre, il pretore della Sicilia, che aveva depredato molti dei tesori artistici delle città dell'isola, di impadronirsi anche della statua del tempio di Crisa in *Assorium*. Lo storico Diodoro Siculo scrisse che Assoro fu l'unica città sicula che sostenne la potente Siracusa contro la spedizione cartaginese guidata da Imilicone. La chiesa di Santa Maria degli Angeli fu eretta nel 1622 dai Padri Riformati e si distingue per lo sfarzoso barocco dipinto che ricopre tutto l'interno, figura [16].



Fig. 16 - Chiesa di Santa Maria degli Angeli in Assoro, Sicilia. Sinistra, dettaglio della decorazione tra la navata e la cappella. Destra, gli affreschi della parete sinistra.

La semplicità originaria dell'organismo architettonico, legata ai precetti dell'ordine fondatore, venne decisamente trasformata nel corso del XVIII secolo da un intervento pittorico che ne arricchì l'interno. In particolare l'interno della chiesa, dal pavimento alle superfici voltate, fu interamente ricoperto da pitture a trompe l'oeil, con motivi geometrici e floreali che simulavano profondità prospettiche, ricostruivano dettagli architettonici e reggevano le immaginarie cornici entro cui erano raffigurate scene della vita dei santi. Le pitture presenti, realizzate a tempera e a fresco, esprimono la volontà di costruire una architettura di colori e forme, sovrapposta alle semplici superfici della chiesa e capace di rappresentare la nuova sensibilità manierista. Una data rappresentata all'interno di un cartiglio, raffigurato nella lunetta sovrastante il portone principale, fissa l'anno del completamento dell'apparato decorativo nel 1754. Sono state scelte due porzioni della decorazione a tempera dell'interno. La prima sezione mostra 3 pigmenti, rosso, blue e giallo, figura [17]. La foto nel visibile riporta i punti scelti per testare il sistema FORS. Si era notato dalla foto in

ultravioletto riflesso che la patina bianca appena percettibile nella foto visibile, risulta molto più distinta nell'ultravioletto riflesso. Perciù, utilizzando quest'ultima foto si è potuto selezionare tre punti non affetti da questa patina.

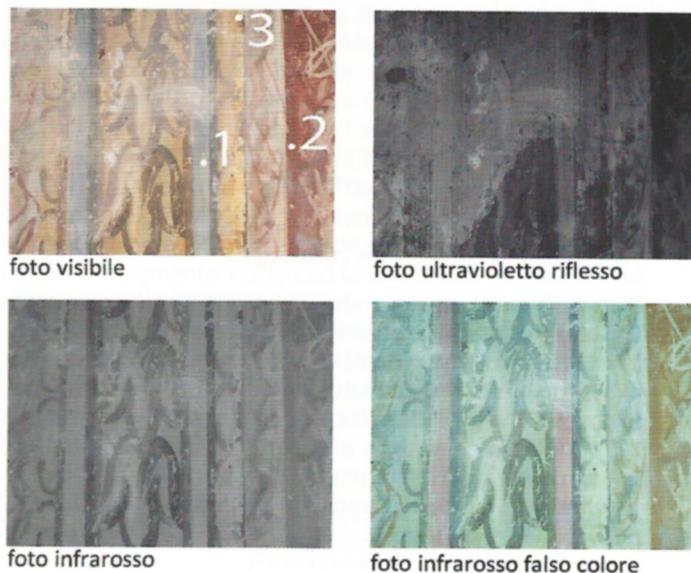


Fig. 17 - Fotografia multispettrale del particolare analizzato della decorazione murale barocca della chiesa di Santa Maria degli Angeli in Assoro, Sicilia.

La figura [18] mostra lo spettro del punto 1, blu. Si potrebbe attribuire allo smalto come suggerisce il picco a 560 nm. Questa ipotesi è suggerita anche dall'indagine multispettrale, infatti lo smalto assorbe moderatamente l'ultravioletto nella fotografia di ultravioletto riflesso e riflette l'infrarosso.

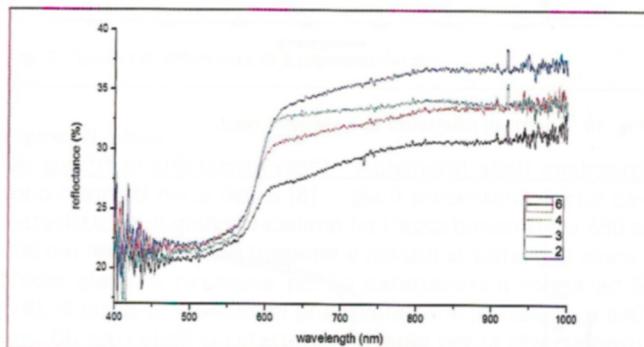


Fig. 18 - Spettri FORS del punto 1 in figura [17] e relativi standard di riferimento dello smalto applicato con diverse tecniche e in polvere.

La figura [19] mostra lo spettro del punto 2, rosso, confrontato con l'ocra rossa in polvere e applicato a fresco e a tempera. Si tratta inequivocabilmente di ocra rossa e come mostra la figura gli spettri vengono solo modestamente modificati dal legante. L'ipotesi è confermata dall'indagine multispettrale, infatti l'ocra rossa come gli altri pigmenti rossi assorbe l'ultravioletto e appare scura nella immagine di ultravioletto riflesso, ma diversamente dagli altri rossi, riflette molto meno l'infrarosso, mostrandosi scura, nella fotografia infrarossa.

La figura [20] mostra lo spettro del punto 3, giallo, analogamente confrontato con lo spettro dell'ocra gialla stesa con diverse tecniche. Anche in questo caso l'identificazione è inequivocabile ed è confermata dalle immagini multispettrali. L'ocra gialla infatti ha un comportamento analogo all'ocra rossa.

Un'altra area è stata analizzata, figura [21], per il suo pigmento verde. Lo spettro FORS indica un pigmento verde a base di rame, come la malachite o il verde rame, figura [22]. Il caratteristico colore blu dell'infrarosso falso colore, suggerisce malachite [22].

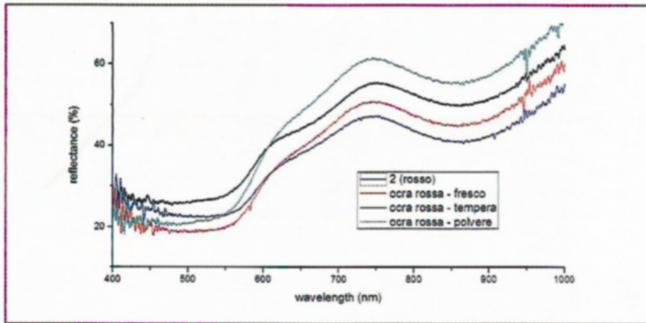


Fig. 19 - Spettri FORS del punto 2 in figura [17] e relativi standard di riferimento dell'ocra rossa applicata con diverse tecniche e in polvere.

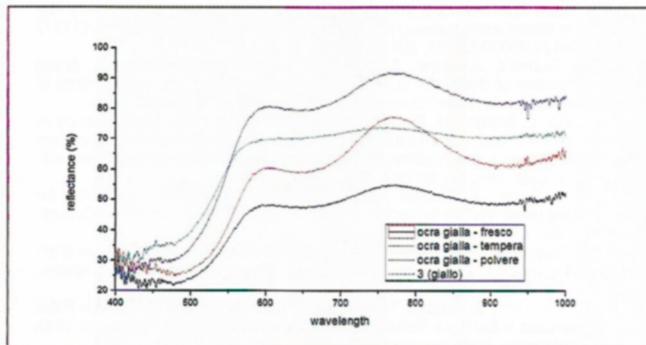


Fig. 20 - Spettri FORS del punto 3 in figura [17] e relativi standard di riferimento dell'ocra gialla applicata con diverse tecniche e in polvere.



foto visibile



foto ultravioletto riflesso



foto infrarosso



foto infrarosso falso colore

Fig. 21 - Fotografia multispettrale di un altro particolare della decorazione murale barocca della chiesa di Santa Maria degli Angeli in Assoro.



**SMART3K**  
GEOMATIC SOLUTIONS

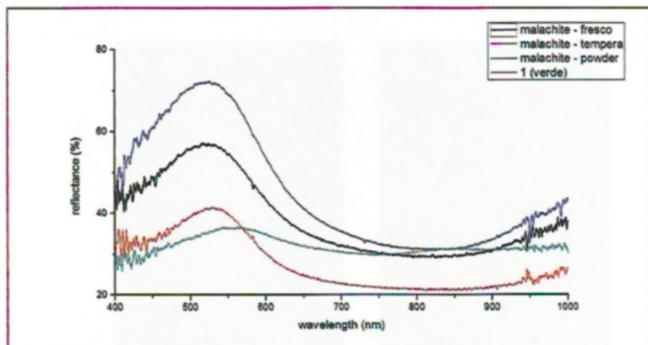


Fig. 22 - Spettri FORS del punto 1 della area in figura [21] e relativi standard di riferimento della malachite applicato con diverse tecniche e in polvere.

## CONCLUSIONI

La FORS si caratterizza come un validissimo strumento per l'identificazione dei pigmenti in ambienti esterni al laboratorio, come i cantieri di restauro, grazie alla leggerezza e alle contenute dimensioni della sua strumentazione. Solo i due pigmenti verde di cromo e verde cromo idrato beneficerebbero di un sistema più preciso nell'ultravioletto per ottenere uno spettro meglio definito del loro picco nell'ultravioletto. Per gli altri pigmenti l'ottima qualità dello spettro nel visibile appare sufficiente a riconoscere le caratteristiche di molti pigmenti storici. Per quanto riguarda la sonda, si prevede di fare ulteriori test con diverse sfere integratrici. Queste sono preferite alle sonde di riflettanza, costituite da due fibre accoppiate, perché forniscono un dato di riflettanza non dipendente dall'angolo di illuminazione. In particolare si vorrà provare la sfera integratrice ISP-REF della Ocean Optics con "gloss trap", una sezione interna della sfera, posizionata in corrispondenza dell'angolo di riflessione diretta (-8°, visto che l'illuminazione avviene a 8°), che può essere resa nera per rimuovere la componente riflessa.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'architetto Raffaello di Mauro che ha curato il restauro di diversi monumenti della città di Assoro ed ha organizzato l'indagine alla chiesa Santa Maria degli Angeli, fornendo le informazioni storiche e tecniche sull'opera. Si ringrazia anche Muge Uckan, restauratrice di Istanbul, che durante il suo training sulle tecniche multispettrali presso il laboratorio "Cultural Heritage Science Open Source" dell'autore ha partecipato all'esecuzione delle misure in Assoro. Si ringrazia GHT Photonics srl per il prestito del sistema FORS.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Bacci, V. Cappellini and R. Carla, "Diffuse reflectance spectroscopy: an application to the analysis of art works," *J. Photochem. Photobiol.* B1, 132-133, 1987.
- [2] M. Bacci, F. Baldini, R. Carlà, R. Linari, "A color analysis of the Brancacci Chapel Frescoes" *Applied Spectroscopy* 45(1), 26-31, 1991.
- [3] Database IFAC-CNR online di spettri FORS di pigmenti su diverse stesure pittoriche. <http://fors.ifac.cnr.it>
- [4] M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, M. Piccolo, "Non-invasive differentiation between natural and synthetic ultramarine blue pigments by means of 250-900 nm FORS analysis", *Anal. Methods*, 5, pp. 4184-4189, 2013.
- [5] T. Cavaleri, A. Giovagnoli, M. Nervo "Pigments and mixtures identification by Visible Reflectance Spectroscopy" *Procedia Chemistry* 8, pp. 45-54, 2013.
- [6] M. Piccolo, M. Bacci, A. Casini, F. Lotti, S. Porcinai, B. Radicati, L. Stefani "Fiber Optics Reflectance Spectroscopy: a non-destructive technique for the analysis of works of art" *Optical Sensors and Microsystems: New concepts, Materials, Technologies*, edited by Martellucci et al., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000
- [7] "Scientific examination for the investigation of paintings", AA.VV. Edited by D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo, 2009.
- [8] G. Dupuis, M. Elias, L. Simonot "Pigment Identification by Fiber-Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy" *Applied Spectroscopy*, vol 56, number 10, 2002.
- [9] E. Cheilakou, M. Troullos, M. Koui "Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS)" *Journal of Archaeological Science* 41 (2014) 541-555.
- [10] J. K. Delaney, P. Ricciardi, L. Deming Glinzman, M. Facini, M. Thoury, M. R. Palmer and E. R. de la Rie, "Use of Imaging Spectroscopy, Fiber Optic Reflectance Spectroscopy, and X-ray Fluorescence to Map and Identify Pigments in Illuminated Manuscripts," *Studies in Conservation*, DOI: 10.1179/2047058412Y.0000000078, 2013.
- [11] M. Gulmini, A. Idone, E. Diana, D. Gastaldi, D. Vaudanc, M. Aceto "Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach" *Dyes and Pigments*, 98, pp. 136-145, 2013.
- [12] Cucci, L. Bigazzi, M. Piccolo. "Fibre Optic Reflectance Spectroscopy as a non-invasive tool for investigating plastics degradation in contemporary art collections: A methodological study on an expanded polystyrene artwork". *J. Cult. Her.* 14(4): 290-296; 2013.
- [13] R. S. Berns, J. Krueger M. Swicklik "Multiple Pigment Selection for Inpainting Using Visible Reflectance Spectrophotometry" *Studies in Conservation*, Vol. 47, No. 1, pp. 46-61, 2002.
- [14] A. Cosentino "Ipad e tablet per l'indagine multispettrale di opera d'arte" *Archeomatica*, 2, pp 6-10, 2013. <http://www.mediageo.it/ojs/index.php/archeomatica/article/view/239>
- [15] N. Knighton, B. Bugbee "A mixture of Barium Sulfate and White Paint is a Low-Cost Substitute Reflectance Standard for Spectralon" study, Utah State University, cited by other.
- [16] I. D. Sanches, M. P. Tuohy, M. J. Hedley, M. R. Bretherton "Large, durable and low-cost reflectance standard for field remote sensing applications" *International Journal of Remote Sensing*, Vol. 30, Iss. 9, 2009
- [17] G. Accorsi, G. Verri, M. Bolognesi, N. Armaroli, C. Clementi, C. Miliani, A. Romani "The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue)" *Chem. Commun.*, 2009, 3392-3394.
- [18] R. N. Clark "Reflectance spectra, rock physics and phase relations. In: *Handbook of Physical Constants*. Published by the American Geophysical Union" pp. 178-188, 1995.
- [19] A. Cosentino "A practical guide to panoramic multispectral imaging" *e-Conservation Magazine*, 25, pp 64-73, 2013. <http://www.e-conservationonline.com/content/view/1100/>
- [20] M. Thoury, J. K. Delaney, E. R. De la Rie, M. Palmer, K. Morales, J. Krueger "Near-Infrared Luminescence of Cadmium Pigments: In Situ Identification and Mapping in Paintings" *Applied Spectroscopy*, Volume 65, Number 8, 939-951, 2011.
- [21] C. F. Bridgman and H. L. Gibson "Infrared Luminescence in the Photographic Examination of Paintings and Other Art Objects" *Studies in Conservation*, Vol. 8, No. 3, pp. 77-83, 1963
- [22] T. Moon, M. R. Schilling, S. Thir-ket-tle "A Note on the Use of False-Color Infrared Photography in Conservation" *Studies in Conservation*, Vol. 37, No. 1 (Feb., 1992), pp. 42-52.

## ABSTRACT

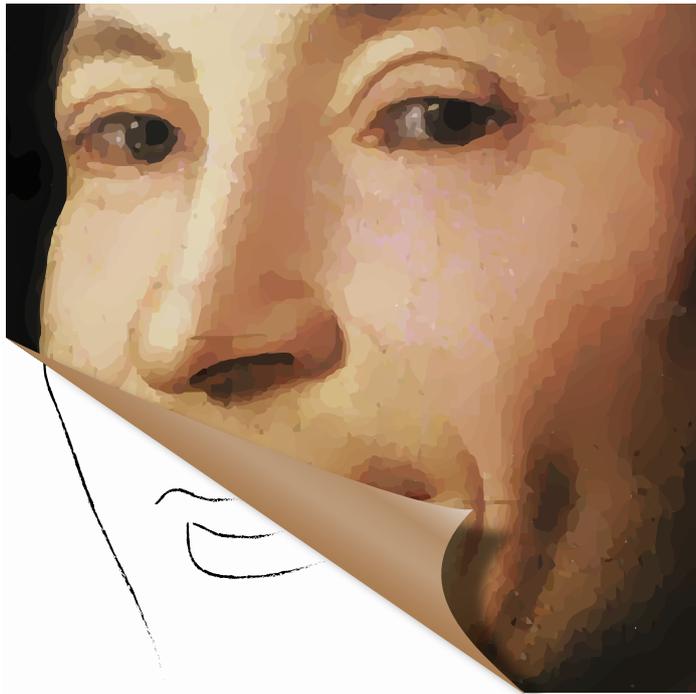
THIS PAPER SHOWS THE RESULTS OF THE TESTING OF A FORS (FIBER OPTICS REFLECTANCE SPECTROSCOPY) SYSTEM ASSEMBLED WITH OCEAN OPTICS COMPONENTS AND FEATURING A USB4000 MINIATURIZED AND LOW COST SPECTROMETER. THE SMALL DIMENSIONS AND LITTLE WEIGHT OF THIS FORS SYSTEM MAKE IT ADAPT FOR THE SPECIFIC NEEDS OF ART EXAMINATION IN THE FIELD. 54 HISTORICAL PIGMENTS HAVE BEEN TESTED BOTH IN POWDER AND LAID WITH GUM ARABIC, EGG TEMPERA, LINSEED OIL AND FRESCO. THE FORS SYSTEM WAS ALSO TESTED ON A 1800s OIL PAINTING AND ON 1700s SICILIAN BAROQUE MURALS AND THE RESULTS COMPARED WITH MULTISPECTRAL IMAGING ANALYSIS.

## PAROLE CHIAVE

BENI CULTURALI; FORS; IDENTIFICAZIONI DI PIGMENTI

## AUTORI

ANTONINO CONSENTINO  
 CONSERVATION SCIENTIST - PRIVATE ART EXAMINATION AND DOCUMENTATION SERVICE  
 PIAZZA CANTARELLA 12  
 ACI SANT'ANTONIO, 95025  
[antoninocose@gmail.com](mailto:antoninocose@gmail.com)  
[www.antoninocosenino.it](http://www.antoninocosenino.it)  
 BLOGGER AT "CULTURAL HERITAGE SCIENCE OPEN SOURCE"  
[CHSPENSOURCE.ORG](http://CHSPENSOURCE.ORG)



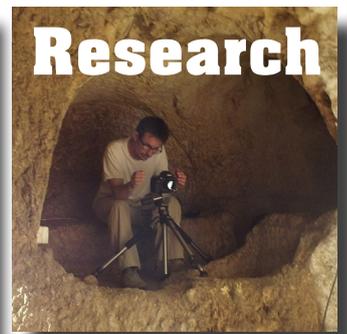
# Cultural Heritage Science Open Source

## **Scientific Examination for Works of Art** for Authentication, Conservation and Documentation

CHSOS develops and promotes innovative and affordable methodologies for art examination and documentation.

- Scientific examination of works of art for collectors, conservators and appraisers.
- Training programs for art collectors, conservators, art historians and appraisers.
- Tools for photographers, conservators and conservation scientists.

visit [chsopensource.org](http://chsopensource.org)



CHSOS, Cultural Heritage Science Open Source, Dr Antonino Cosentino  
Piazza Cantarella 11, Aci Sant'Antonio, Italy, VAT 04994440875  
Visit [chsopensource.org](http://chsopensource.org)