



Facoltà di Scienze e Tecnologie
Dipartimento di Chimica



Nanomaterials and
Interfaces Group

Alchimia nell'arte. La bellezza e i misteri del mondo del colore

Prof. Giuseppe Cappelletti

I.T.C.S. "Primo Levi" Bollate, 25 febbraio 2016

INTRODUZIONE



ARTE, PITTURA

- ❖ immagine...
- ❖ tavolozza dei colori...
- ❖ museo o galleria d'arte...



ALCHIMIA, CHIMICA

- ❖ mondo scientifico, tecnologico...
- ❖ industria (plastiche, materiali...)
- ❖ innovazione...



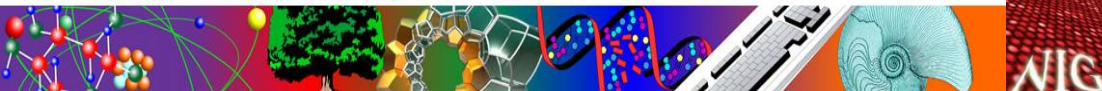
A. Callen (storica d'arte)

“ ogni opera d'arte è determinata in primo luogo e soprattutto dai **materiali** a disposizione dell'artista e dalla sua **abilità nel manipolarli**”

nel corso della storia umana



colori evoluti e diversificati arricchendo la tavolozza dei pittori con **tonalità diverse** e **abbondanze cromatiche**



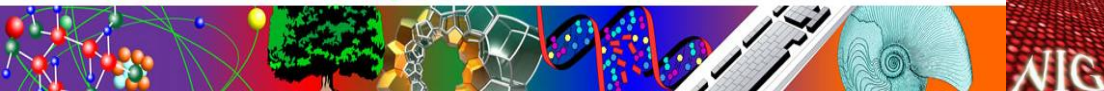


pigmenti

- ❖ polveri sottili, colorate, **insolubili** nel mezzo disperdente; **dimensione** (μm)
- ❖ disperso forma una pasta; l'evaporazione del liquido causa la formazione di una pellicola, che garantisce l'aderenza alla superficie del dipinto;
- ❖ quasi tutti di **origine minerale** e **struttura cristallina**; rappresentano la maggior parte dei materiali pittorici in arte;
- ❖ esempio: *cinabro*

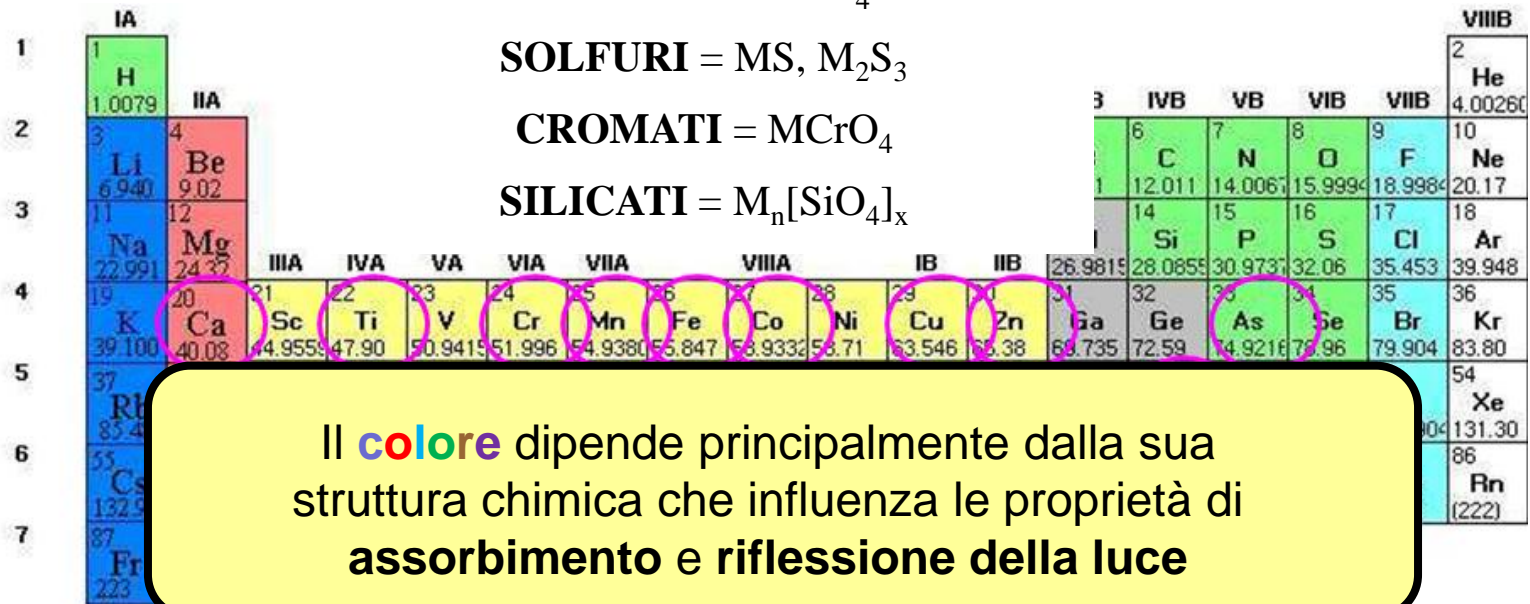
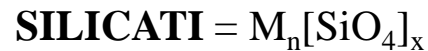
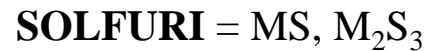
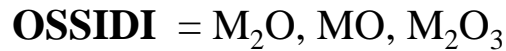
coloranti

- ❖ sono **organici**, **trasparenti**, **solubili**;
- ❖ giocano un ruolo minoritario nei coatings rispetto ai pigmenti insolubili, sebbene abbiano buon potere colorante (**coprente**) e **alta purezza** nel colore;
- ❖ esempio: *ftalocianine*



CLASSIFICAZIONE

I **pigmenti inorganici** sono composti naturali minerali o di sintesi contenenti uno o più atomi di metallo (M)



Lantanidi	58 Ce 140.12	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.96
Attinidi	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

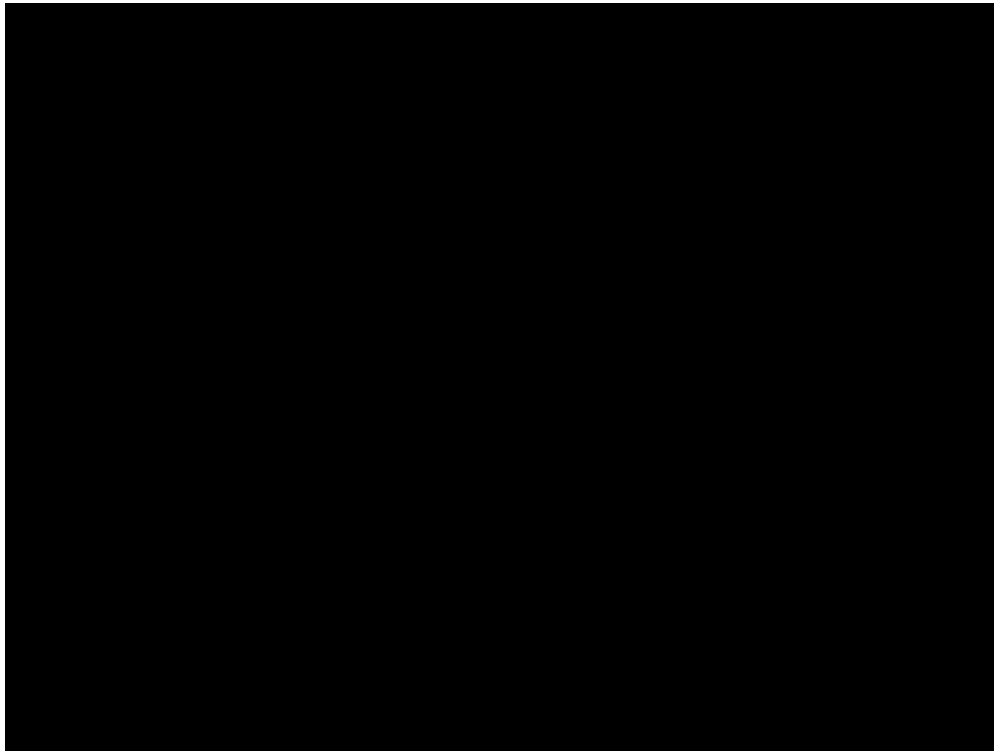
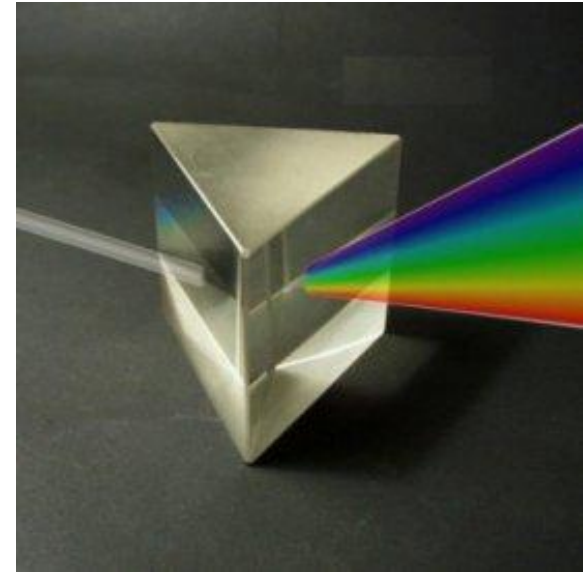


COME SI GENERA IL COLORE DI UN OGGETTO?

assorbimento della luce visibile

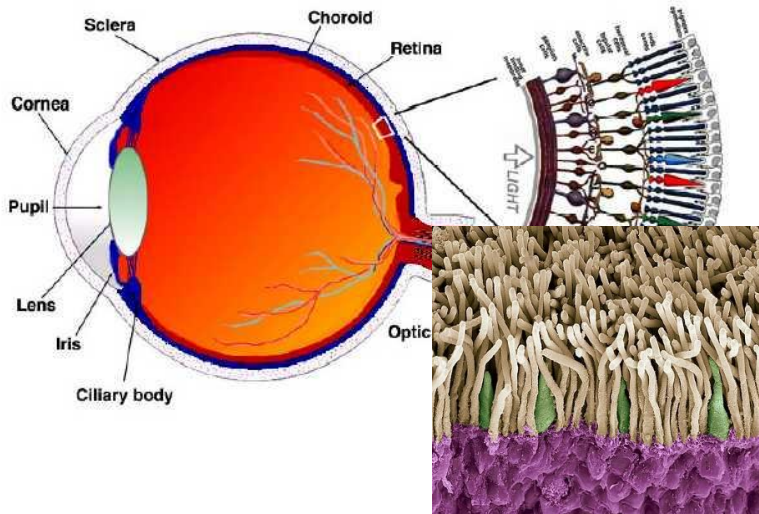
La luce bianca è formata da componenti di diverso colore, che si separano quando la luce passa attraverso un prisma

Queste componenti hanno diverse **lunghezze d'onda**



LUCE E PERCEZIONE DEL COLORE

- ❖ con il termine “**luce**” definiamo quella parte di spettro elettromagnetico che è capace di stimolare il nostro organo della vista: l’**occhio**.
- ❖ l’onda elettromagnetica costituisce uno **stimolo** se produce una risposta da parte di particolari cellule presenti nella retina dell’occhio: i fotorecettori retinici (**coni** e **bastoncelli**)
- ❖ successivamente l’informazione viene trasformata in segnale nervoso (elettrico) che viene trasmesso al cervello attraverso il nervo ottico. Il cervello lo interpreta e crea la risposta sensoriale, cioè la percezione visiva, in particolare quella di **colore**.



I **coni** sono responsabili della visione diurna (detta **fotopica**)

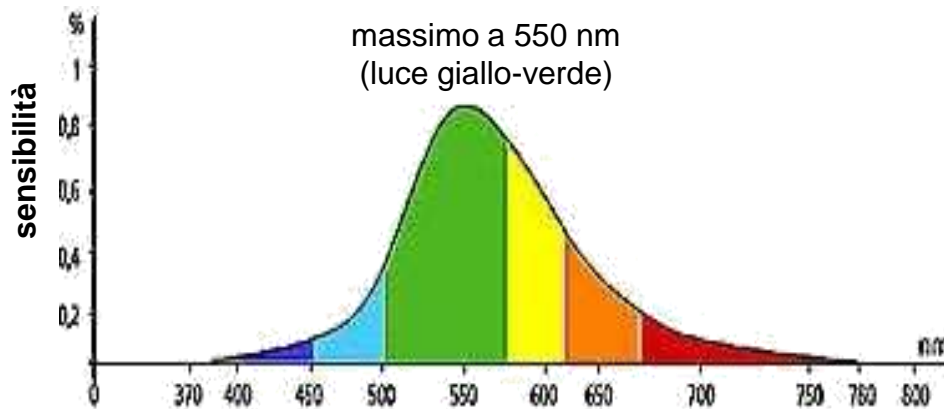
- **coni S** (sensibili al blu 437 nm)
- **coni M** (sensibili al verde 533 nm)
- **coni L** (sensibili al rosso 564 nm)

I **bastoncelli** sono utili nella visione in presenza di poca luce (detta **scotopica**)



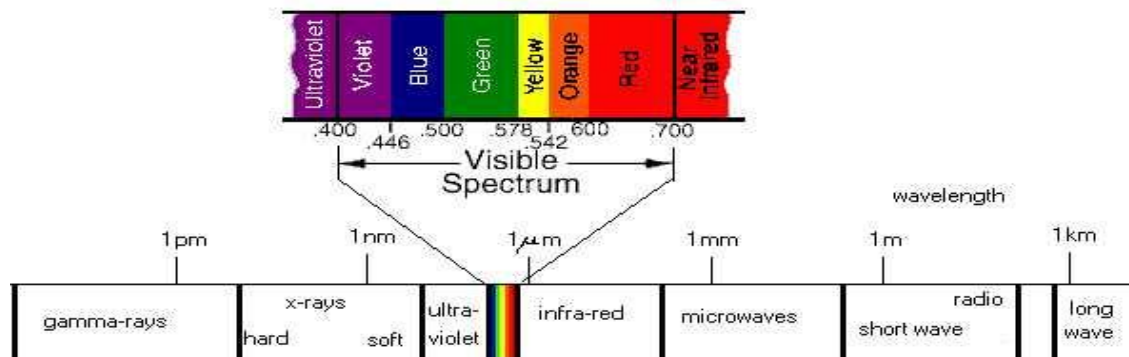
LUCE E PERCEZIONE DEL COLORE

La radiazione solare è costituita da radiazione a diverse lunghezze d'onda (colori) aventi circa stessa intensità. Il nostro occhio tuttavia è più sensibile alle **radiazioni centrali** dello spettro visibile che pertanto ci appaiono più **luminose**



La “**sensazione di colore**” dipende da tre fattori principali:

1. le interazioni fra la luce e la materia che costituisce l'oggetto in esame;
2. la sensibilità dell'occhio alle radiazioni
3. la sorgente di illuminazione che colpisce l'oggetto

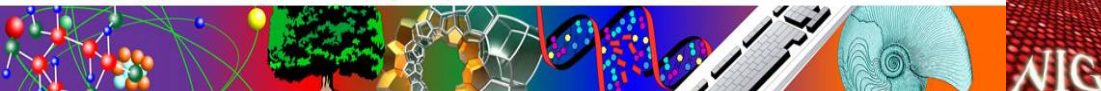


naturale



artificiale

(incandescenza, neon)



INTERAZIONE LUCE MATERIA

quando un fascio di luce bianca colpisce un oggetto possono avvenire quattro fenomeni, dipendenti dalla natura del materiale:

Riflessione speculare

si verifica in presenza di **superfici speculari** (lisce, come il vetro); l'*angolo di incidenza* (indicato come α_1 e formato dal raggio incidente con la perpendicolare al piano riflettente) è uguale all'*angolo di riflessione* (α_2)

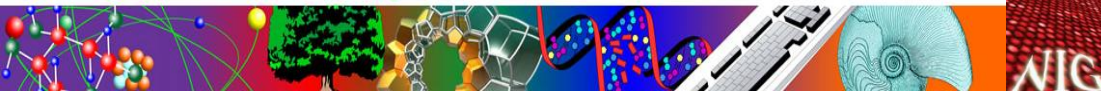
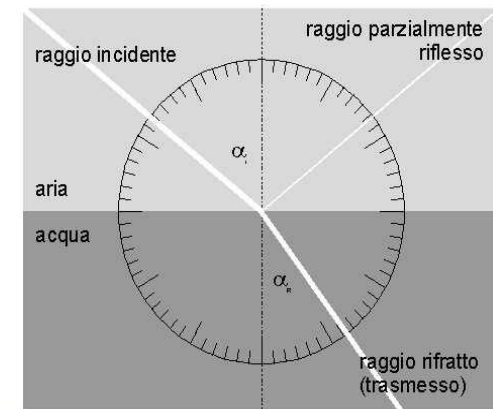
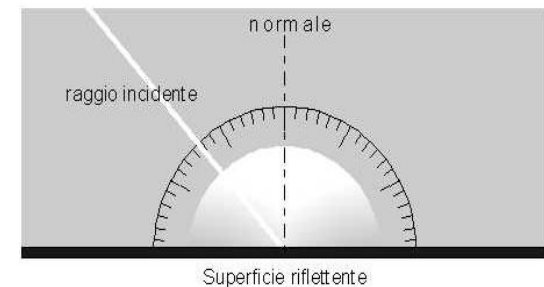
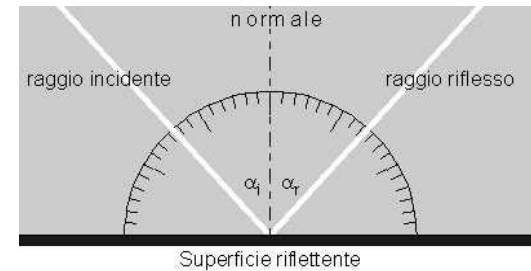
Riflessione diffusa o “scattering”

se la superficie non è liscia ma irregolare, il raggio incidente viene riflesso in più direzioni e si verifica il fenomeno della diffusione della luce (**superfici opache**)

Rifrazione

quando un raggio di luce colpisce un materiale, una parte della luce viene riflessa e una parte attraversa il materiale, subendo una deviazione nella direzione che dipende dagli **indici di rifrazione** dei materiali (es. aria, vetro) e dalla **lunghezza d'onda della luce incidente**

Assorbimento selettivo



INDICI DI RIFRAZIONE

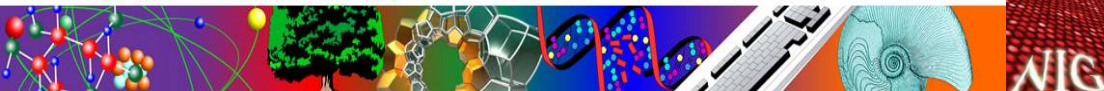
si definisce **indice di rifrazione** di un mezzo 1 (per esempio il vetro) rispetto ad un altro mezzo 2 (per esempio l'aria o il vuoto) il rapporto della velocità della luce nei differenti mezzi:

$$n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin(\alpha_i)}{\sin(\alpha_r)}$$

L'indice di rifrazione di un materiale rappresenta il fattore numerico per cui la velocità di propagazione di una radiazione elettromagnetica viene rallentata, rispetto alla sua velocità nel vuoto, quando questa attraversa un materiale.



tra i pigmenti bianchi il **biossido di titanio** è quello a maggiore potere coprente
Importante dimensione dei pigmenti



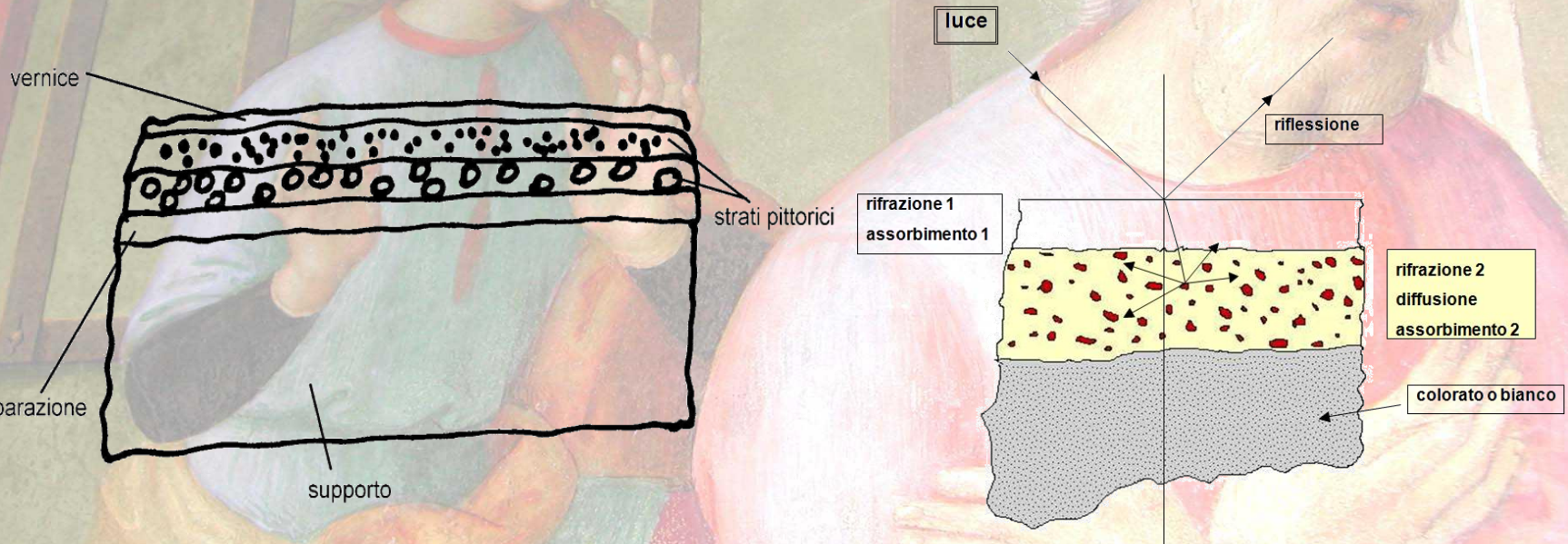
STRUTTURA STRATIGRAFICA DI UN DIPINTO

SUPPORTO: parete, tavola lignea, tela, carta, ceramica, metallo

PREPARAZIONE: di colore bianco, rende la superficie idonea a ricevere i pigmenti

STRATO PITTORICO: sospensione di pigmenti/coloranti in un medium trasparente (il legante)

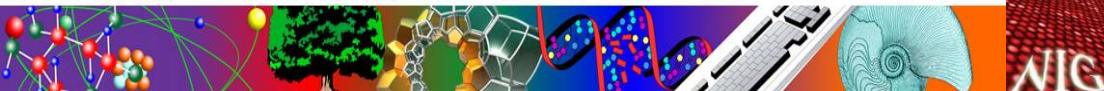
VERNICE: film trasparente con funzione protettiva ed estetica



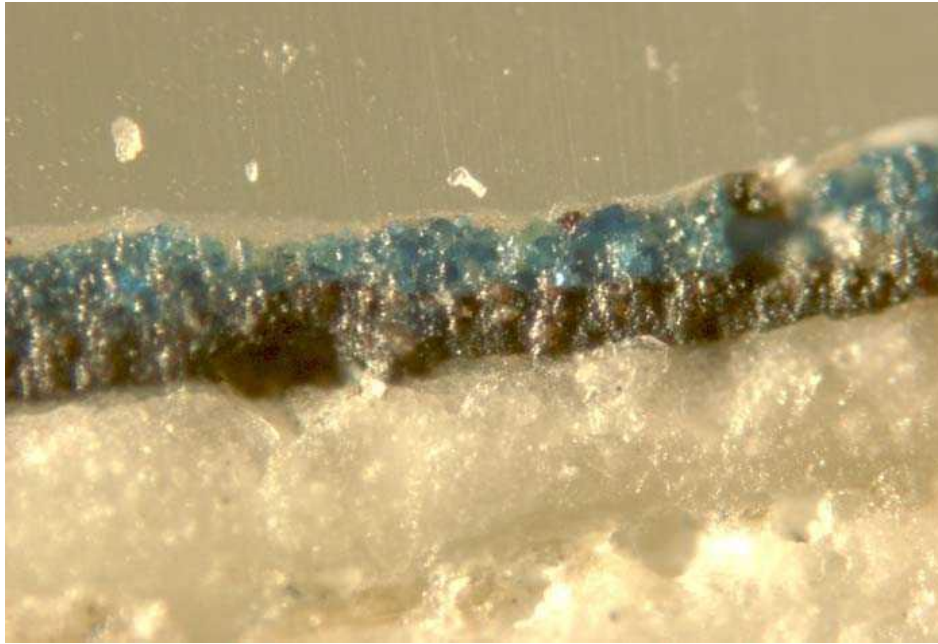
Pigmenti chiari: prevale l'indice di rifrazione nel determinare il potere coprente

Pigmenti scuri: prevale l'assorbimento selettivo

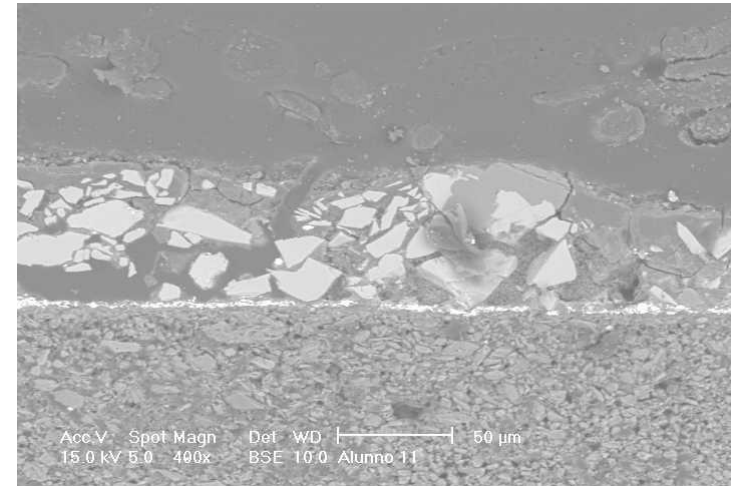
Pigmenti colorati: tutti i fenomeni avvengono contemporaneamente



PITTURA SU TAVOLA/TELA



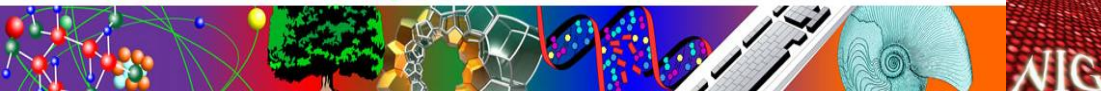
- vernice
- strato pittorico
- strato pittorico
- **imprimitura**: tale strato era costituito da bianco di piombo (*biacca*) e olio di lino, ma verso la fine del XV secolo iniziano a comparire anche imprimiture colorate.
- preparazione



Osservazione al **SEM** (Scanning Electron Microscopy)

Legante: polimeri organici naturali

Strato pittorico: sospensione di pigmenti nel legante



LEGANTI ARTIFICIALI E NATURALI

Legante naturale per eccellenza: UOVO

L' uovo **per riscaldamento e per essicamento si trasforma in un gel** irreversibile (denaturazione delle proteine) solido insolubile in acqua

Albume: forma un film fragile e sensibile all'acqua (assenza di grassi) poco utilizzato

Tuorlo: forma un film con ottime proprietà meccaniche e di viscosità.
Adesione, coesione ed elasticità. La stabilità del film ottenuto utilizzando il tuorlo come legante aumenta con l'invecchiamento

Ottime proprietà ottiche (trasparenza e resa brillante dei pigmenti)
Scarsa tendenza ad ingiallire (proprietà ottiche mantenute nel tempo)

Il **LATTE** e' una soluzione colloidale naturale di caseina che contiene anche grassi.
Caratteristiche simili a quelle della tempera all'uovo.
Film più stabili ed elastici (presenza di grassi)
Utilizzato anche come fissativo



LEGANTI ARTIFICIALI E NATURALI

Resine naturali: comunemente chiamate “gomme”, es. Caucciù

Sono in realtà polimeri naturali (elastomeri) con buone proprietà elastiche, completamente insolubili nei mezzi acquosi e solubili in mezzi organici.

Oli saturi, insaturi

Gomme vegetali: di natura polisaccaride, solubili in mezzi acquosi, oppure inglobano acqua rigonfiandosi e formando una massa gelatinosa più o meno viscosa.

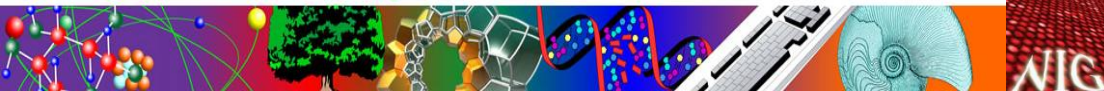
Gomme vegetali utilizzate per tecniche artistiche:

- *Gomma arabica* (la più utilizzata). Provenienza: Acacia. Solubile in acqua.
- *Gomma adragante* (*Astragalus*). In acqua forma un gel.
- *Gomma di ciliegio* (alberi da frutto). In acqua forma un gel.

Colle animali:

dispersioni colloidali di proteine strutturali (**collagene**) che in acqua formano delle dispersioni di consistenza gelatinosa

Resine artificiali: acriliche, alchidiche, epossidiche, viniliche, etc.



IL PITTORE ALCHIMISTA

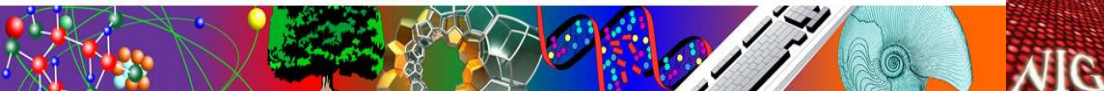
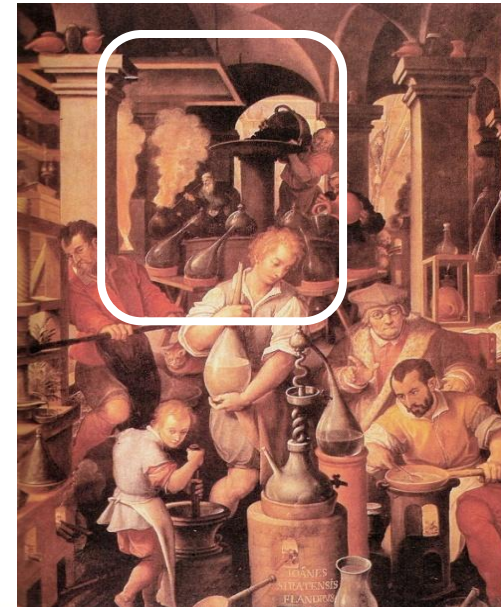
superfici su cui
stendere il colore

importante
per l'arte
pittorica

mezzi
disperdenti
appropriati

preparazione dei pigmenti

Patrimonio di conoscenze della bottega del pittore



DA DOVE PARTIAMO?

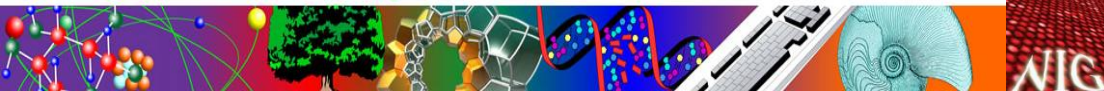
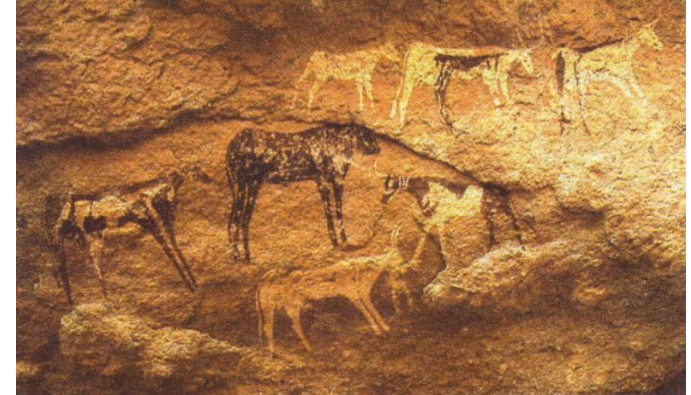
300.000 anni fa... caverne Twin Rivers (Zambia), pigmenti e strumenti per la decorazione corpo

100.000 anni fa... grotta di Bomblos (Sudafrica) due conchiglie usate per la conservazione di una “vernice liquida” a base di ematite

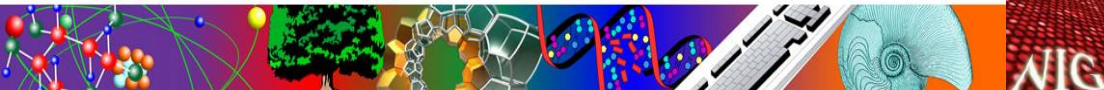
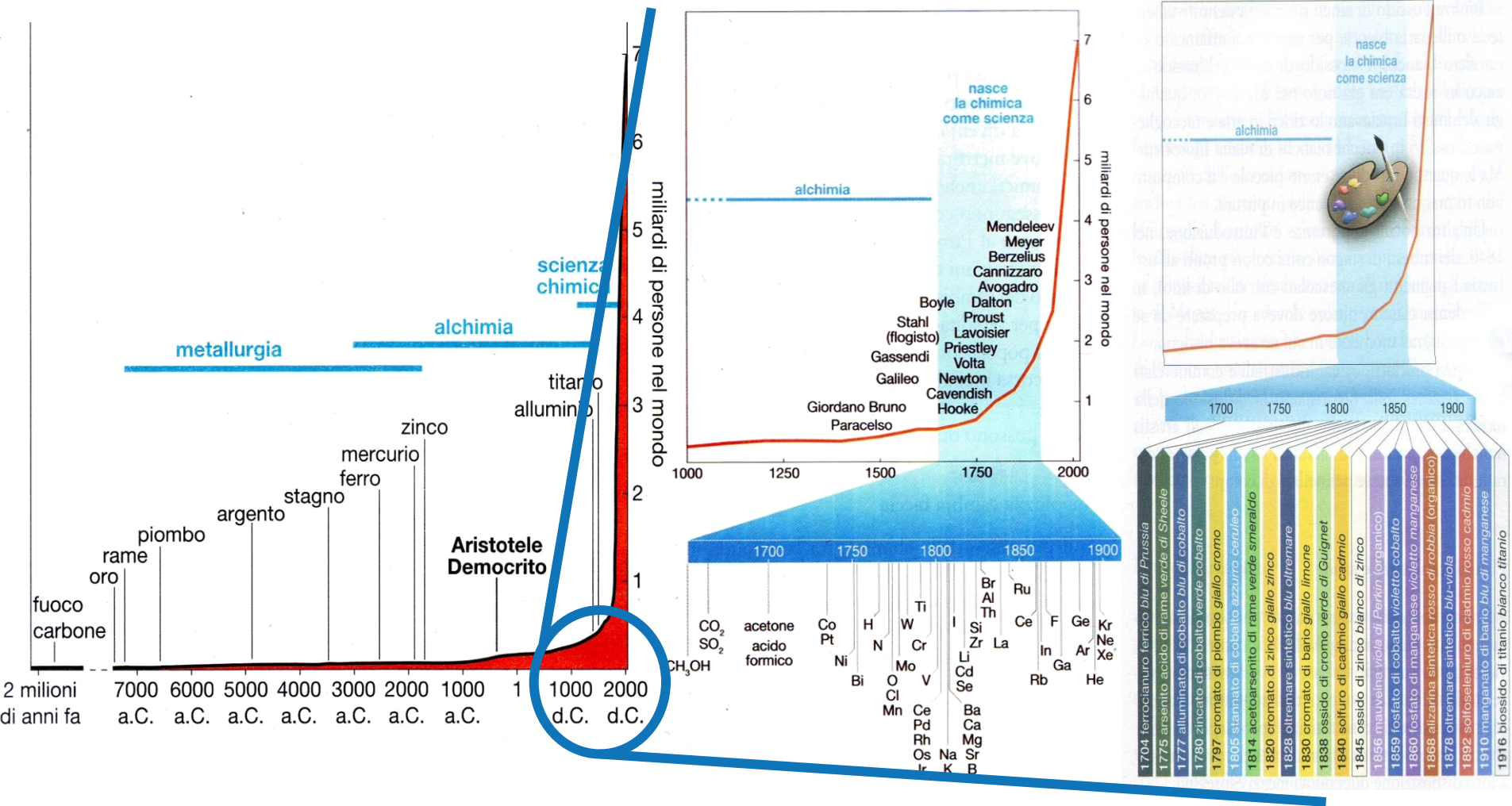
40.000 anni fa...
caverne di Chauvet



8.000 anni fa...
grotte di Gilf Kebir
(Sahara),
caverne delle mani
(Argentina)
periodo Neolitico



TECNOLOGIA, POPOLAZIONE E SCOPERTE

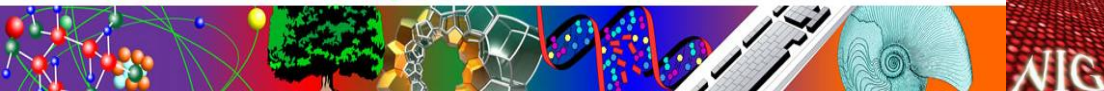
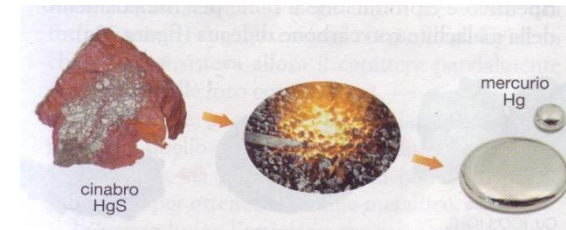
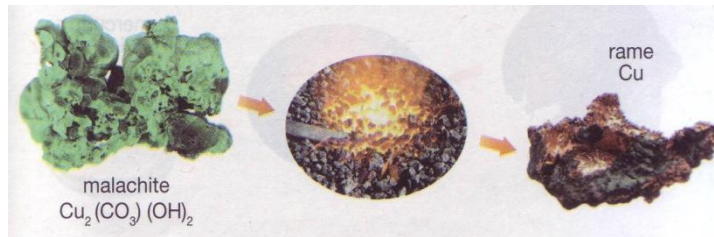
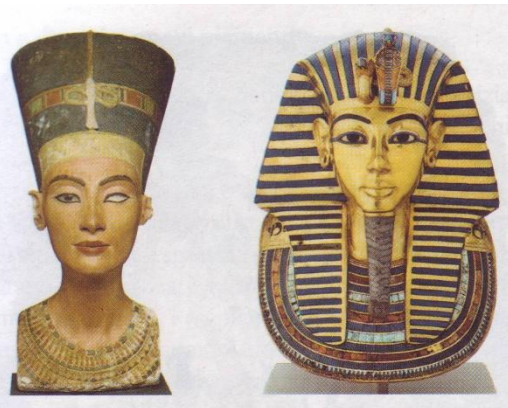


LA PITTURA DEGLI EGIZI

epoca rivoluzionaria per la tecnologia umana,
la scoperta, la lavorazione e il commercio di minerali



Minerali di rame come **malachite**;
Verderame: acetato basico di rame;
Pigmenti scuri (**PbS** per il trucco, **MnO₂**)
Pigmenti bianchi (**ZnO**, gesso, caolino)
Lapislazzuli (montagne azzurre Afghanistan)
Blu egizio
Turchese (fosfato di rame e alluminio)
Orpimento (giallo oro, Kurdistan)
Litargirio (PbO, giallo) **giallo egizio** (PbSO₄)
Rossi (**ematite**, **cinabro** e **minio**, Pb₃O₄)



Periodo greco-latino (400 a.C.- 500 d.C)

Rosso pompeiano brillante (cinabro), naturalezza figure femminili ,
rappresentate di fronte, spiccato uso di verdi → rappresentazione natura



Pigmenti medioevali (500 – 1450)

Rosso (vermiglione) , blu (oltremare o lapislazzuli),
oro (orpimento, antimoniato di piombo, lamina d'oro)
Masaccio, Giotto, Duccio da Buonisegna...



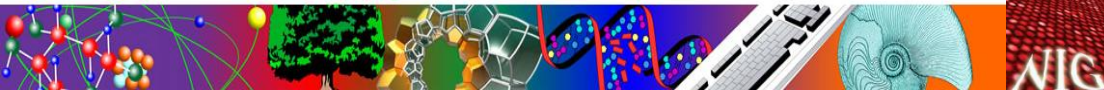
Masaccio, Crocifissione



Giotto, Compianto sul Cristo morto



Masolino da Panicale, Madonna dell'Umiltà



Sfumature e chiaroscuri rinascimentali (1450 - 1750)

blu (smaltino)

Piero della Francesca, Botticelli, Raffaello, Leonardo da Vinci, Tiziano



Botticelli, Primavera



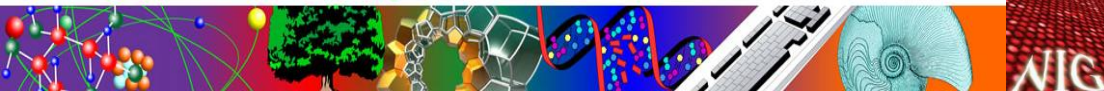
Buonarroti, Tondo Doni



Raffaello, Madonna del Belvedere



Leonardo da Vinci, Sant'Anna, la Vergine e il Bambino con l'agnellino



Sfumature e chiaroscuri rinascimentali (1450 - 1750)

blu (smaltino)

Piero della Francesca, Botticelli, Raffaello, Leonardo da Vinci, Tiziano

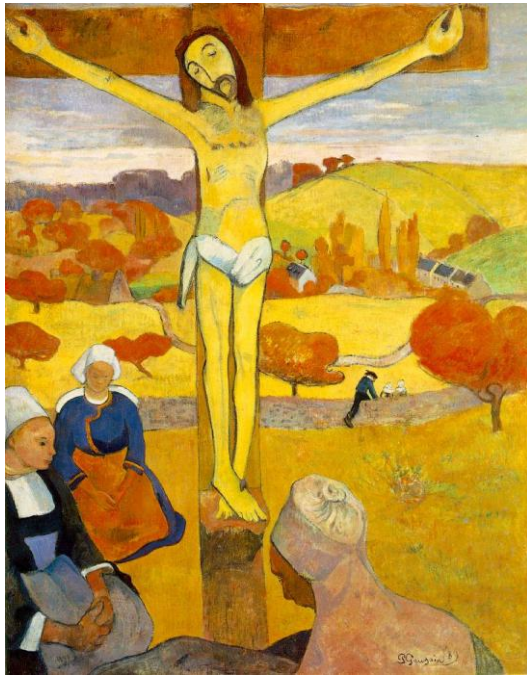


Tiziano, *Bacco e Arianna*



Verso l'impressionismo e oltre (1750 - 1900)

Rivoluzione industriale e pigmenti sintetici, raffinata scelta di colori, giochi di luce
Monet, Renoir, van Gogh, Cezanne, Gauguin



Gauguin , *Il Cristo Giallo*



van Gogh, *Il raccolto*



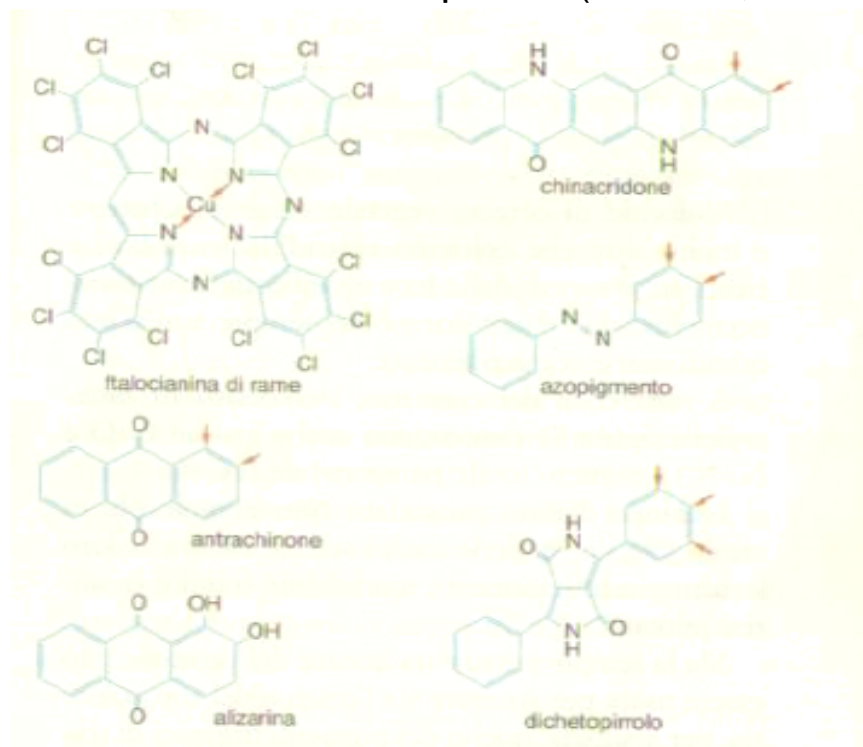
Monet, *Impressione, sole nascente*



Cezanne, *L'estaque con tetti rossi*

Il novecento

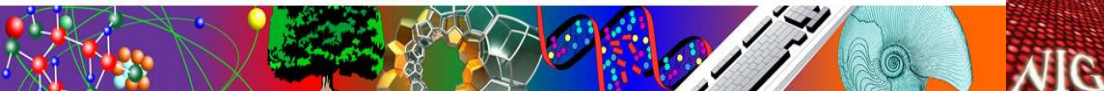
- nuovi pigmenti organici (600 tra inorganici ed organici);
- leganti polimerici di sintesi (resine acriliche, asciugatura rapida e pellicole durevoli rispetto all'olio)
 - fotografia
 - l'arte alla portata della gente comune
- secolo complesso (Picasso, Matisse, Kandiskij, Mirò, Modigliani...)



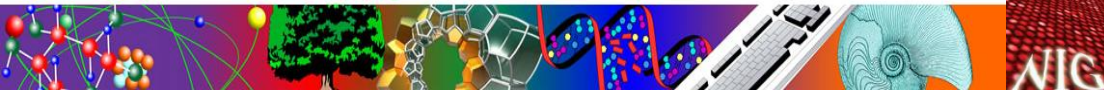
Picasso, Guernica



Kandinskij. Improvvisazione 19



MA CHIMICAMENTE DA COSA SONO COMPOSTI I PIGMENTI?



CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (BLU)

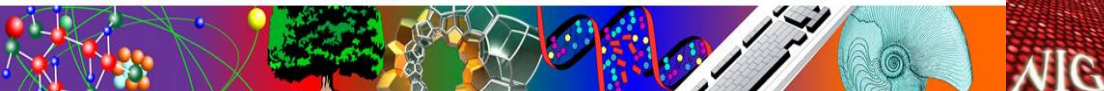
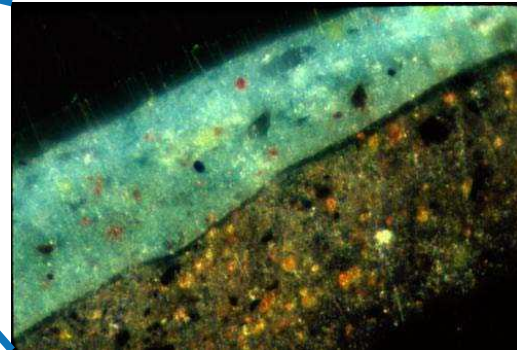
BLU: egizio $\text{CaOCuO}_4\text{SiO}_2$

silicato di calcio contenente rame

- ❖ di origine artificiale;
- ❖ **usato nel periodo egizio**; dalla **Mesopotamia** (porta di Istar)
- ❖ usato in tutte le tecniche, specialmente murarie;
- ❖ molto stabile



- ❑ composizione incerta;
- ❑ si ottiene fondendo un **miscuglio di silice, malachite e calcare**;
- ❑ il colore è azzurro simile a quello dell'azzurrite, da cui si distingue perché non reagisce con gli acidi, anche a caldo

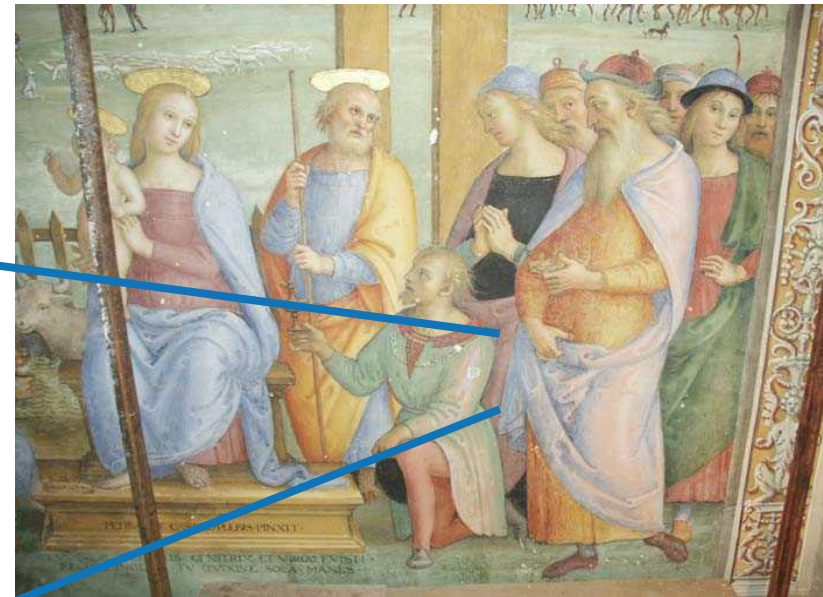
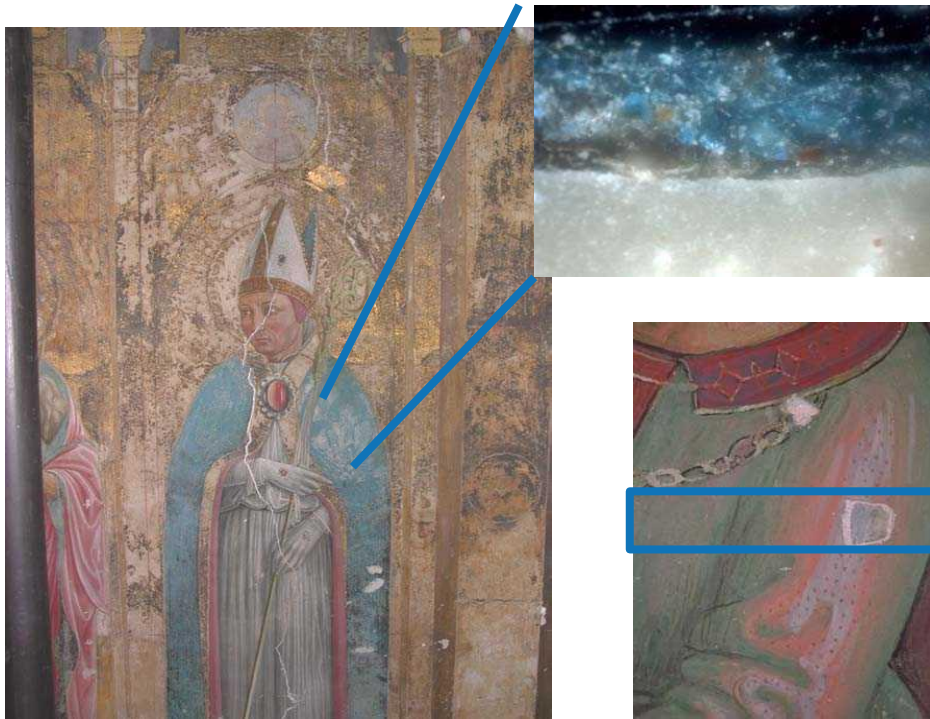


CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (BLU)

BLU: azzurrite $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
carbonato basico di rame

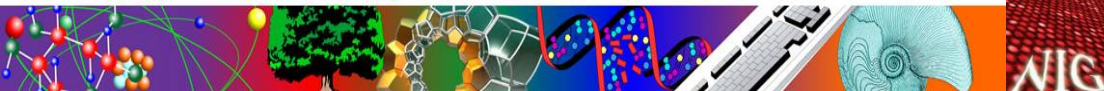
- ❖ di origine minerale e naturale;
- ❖ **usato fino al XVII sec;**
- ❖ usato a tempera e nella pittura murale;
- ❖ è poco stabile

...azzurro della Magna è un colore naturale, el quale sta intorno e circunda la vena de l'ariento.....
Cennino Cennini, Il Libro dell'Arte, cap. LX



S. Girolamo, B. Gozzoli, Montefalco (PG)

Perugino, Adorazione dei Magi Trevi

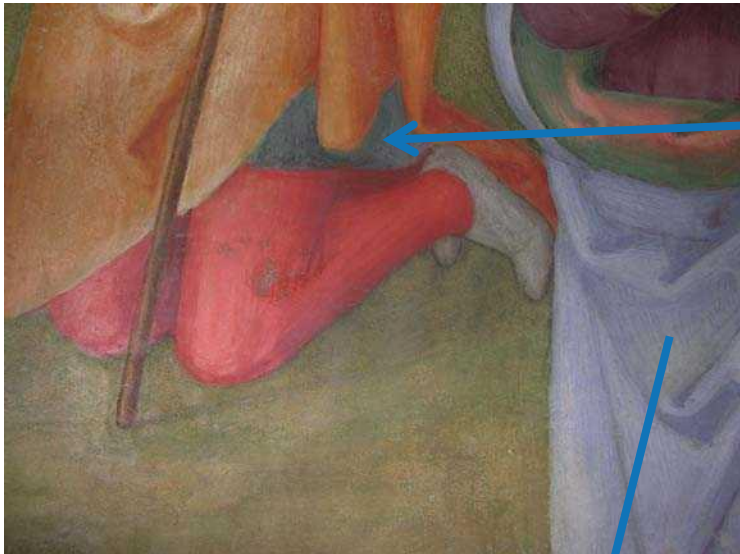


CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (BLU)

BLU: lapislazzuli $3\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaS}$ silicato di sodio e alluminio contenente solfuro

minerale raro, utilizzato soprattutto nell'antichità, come pietra di notevole pregio: **Egizi, Assiri e Persiani** usavano il lapislazzuli per farne amuleti o sigilli

- ❖ di origine minerale e naturale;
- ❖ **usato fino al XVIII sec;**
- ❖ usato a tempera e nella pittura murale;
- ❖ è stabile



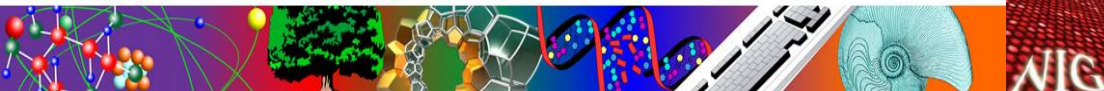
Perugino, Montefalco PG



Michelangelo, Cappella Sistina

BLU: smaltino, vetro potassico contenente cobalto

- ❖ di origine artificiale;
- ❖ **usato nel XVII e XVIII sec;**
- ❖ usato in tutte le tecniche, affrechi
- ❖ molto stabile ma catalizza i processi di degrado dei leganti



CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (BLU)

BLU: di Prussia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
ferrocianuro ferrico

- ❖ di origine artificiale;
- ❖ **usato a partire dalla fine del XVIII sec;**
- ❖ usato in tutte le tecniche;
- ❖ poco stabile per gli affreschi

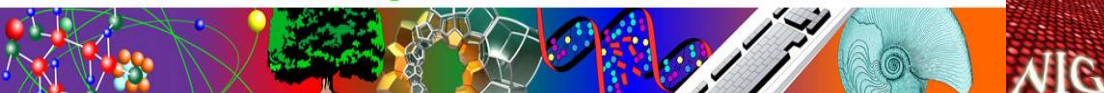


Verga, Perugia 1858



Guerra, Pesca Miracolosa, Caserta, 1842

- ❑ blu intenso, con lieve sotto-tono verdastro, ha un elevato potere coprente ed una suddivisione così fine da sembrare un colorante;
- ❑ il **Blu di Prussia** è il pigmento usato nell'inchiostro delle penne biro, nelle pitture industriali e negli inchiostri da stampa

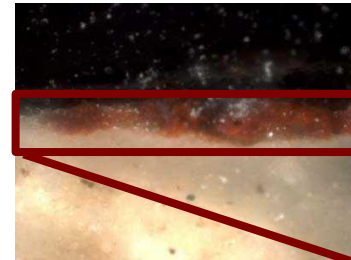
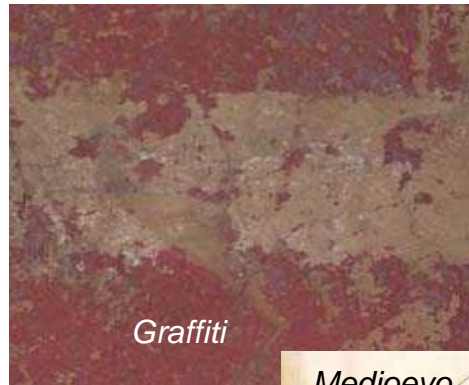


CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (ROSSO)

In natura il lento disfacimento di minerali pre-esistenti, dovuto a cause sia chimiche che fisiche può portare alla formazione di masse terrose, dette “**ocre**” o “**terre colorate**”

ROSSO: ematite Fe_2O_3
ossido ferrico

- ❖ di origine minerale e naturale;
- ❖ varia il suo colore a seconda del grado di idratazione;
- ❖ **usato fin dall'antichità;**
- ❖ usato in tutte le tecniche, stabile;
- ❖ meglio conosciuto come ocre rossa, terra di Siena, rosso sinopia



B. Gozzoli S. Girolamo, Montefalco PG



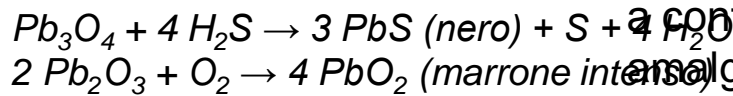
CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (ROSSO)

ROSSO: minio Pb_3O_4
ossido misto di piombo



Pala di Altare di Nicolo` Liberatore

- ❖ di origine minerale e naturale;
- ❖ **usato fin dall'antichità;**
- ❖ usato in in prevalenza nelle tempere;



ROSSO: cinabro HgS
solfuro di mercurio



pittura murale del periodo romano

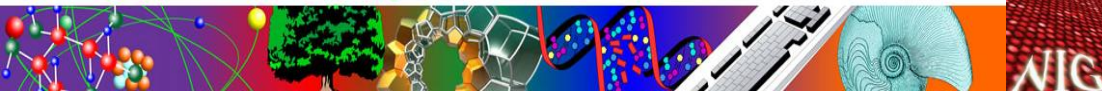
- ❖ di origine minerale e naturale, brillante, puro, alto potere coprente;
- ❖ **usato fin dall'antichità;**
- ❖ è stabile, può scurire alla luce

a contatto con lamine d'oro forma
amalgame Au/Hg di colore nerastro

ROSSO: di cadmio CdS
solfuro di cadmio



- ❖ di origine artificiale;
- ❖ usato nel restauro e **nell'arte moderna**
- ❖ stabile e molto fluorescente



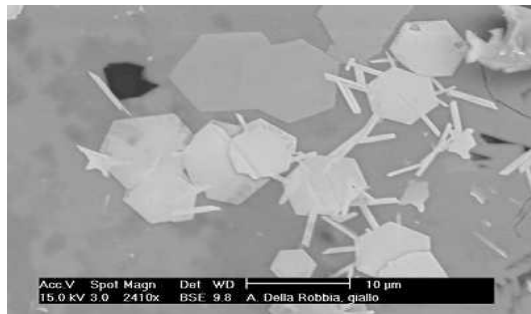
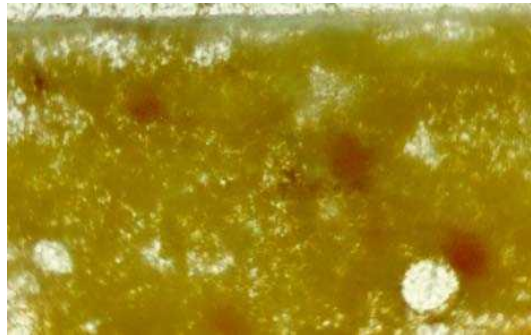
CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (GIALLO)

GIALLO: Napoli $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$
antimoniato di piombo

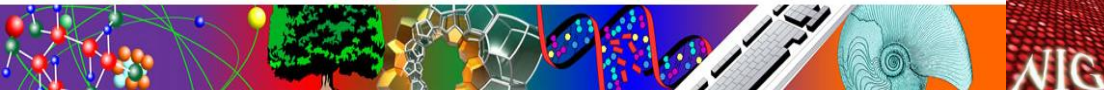
GIALLO: Massicot PbO
monossido di piombo
(litargirio)

GIALLO: di stagno Pb_2SnO_4
stannato di piombo

- ❖ di origine artificiale (Napoli, stagno) e naturale (litargirio);
- ❖ quello Napoli usato per i vetri fin dai tempi dei Babilonesi;
- ❖ usati principalmente nei vetri, in ceramica e nelle tecniche ad olio;
- ❖ stabilità: stagno > napoli > massicot



Perugino, Montefalco PG



CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (GIALLO)

GIALLO: orpimento As_2S_3

trisolfuro di arsenico

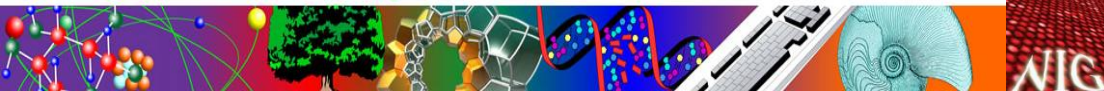


- ❖ naturale minerale (egizi) o artificiale dopo il **XVIII sec.**;
- ❖ usato per tempera principalmente miniature;
- ❖ il colore varia dal **giallo oro brillante all'arancio**, con un discreto potere coprente, è abbastanza stabile;
- ❖ incompatibile con i pigmenti a base di rame e con alcuni di piombo, con i quali reagisce formando solfuri complessi di colore nero



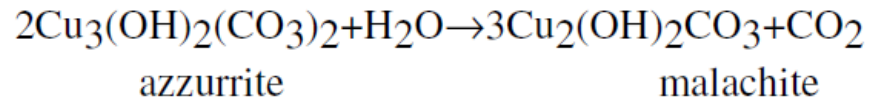
per gli **antichi Egizi** come in diverse civiltà, il **giallo** è un colore indice di preziosità e associato al divino. Rappresentava l'oro e gli dei. Solitamente venivano dipinte in giallo le divinità femminili.

La preziosità del giallo dipendeva anche da motivazioni economiche; l'orpimento, minerale molto raro, importato in Egitto dai paesi asiatici

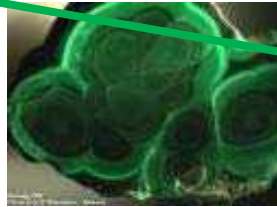


CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (VERDE)

VERDE: malachite $3\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$
carbonato di rame



- ❖ naturale minerale;
- ❖ **usato fino al XIX;**
- ❖ usato per tutte le tecniche;
- ❖ stabile ma solubile in ambiente acido/basico;
- ❖ il suo momento di grande uso in Russia, durante l'epoca zarista, nel 1800 (pregevoli le colonne della cattedrale di S. Isacco a Leningrado)



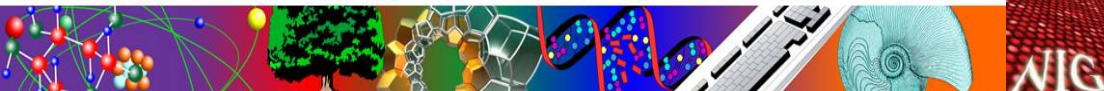
Perugino, Montefalco PG



VERDE: terra verde FeO

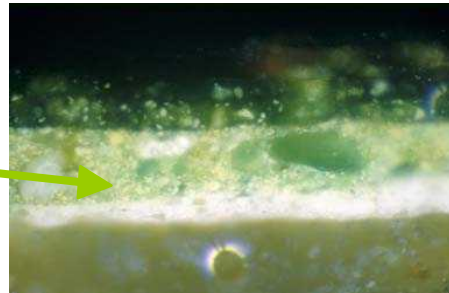
silico alluminati contenenti ossido ferroso

- ❖ naturale minerale;
- ❖ **usato fino al XIX;**
- ❖ usato soprattutto per le tecniche ad affresco come sottofondo per gli incarnati (*verdaccio*)
- ❖ molto stabile



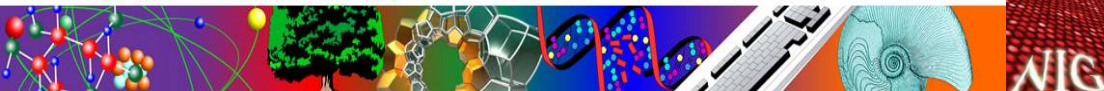
CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (VERDE)

VERDE: resinato di rame
resina naturale contenente rame



- Pellicola pittorica: resinato
- Imprimitura: biacca e giallo lino
- Preparazione: gesso e colla

- ❖ di sintesi ottenuto per fusione, a caldo, di un sale di rame, di solito lo stesso verderame, in una resina naturale, ad esempio la trementina veneta;
- ❖ **usato dal VIII fino alla metà del XVI**
- ❖ usato per le tecniche su tela e tavola;
- ❖ instabile e tende a scurirsi per fotodecomposizione



CLASSIFICAZIONE PER CROMIA (BIANCO)

Oltre a TiO_2 e calcite (CaCO_3)

BIANCO: biacca $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$

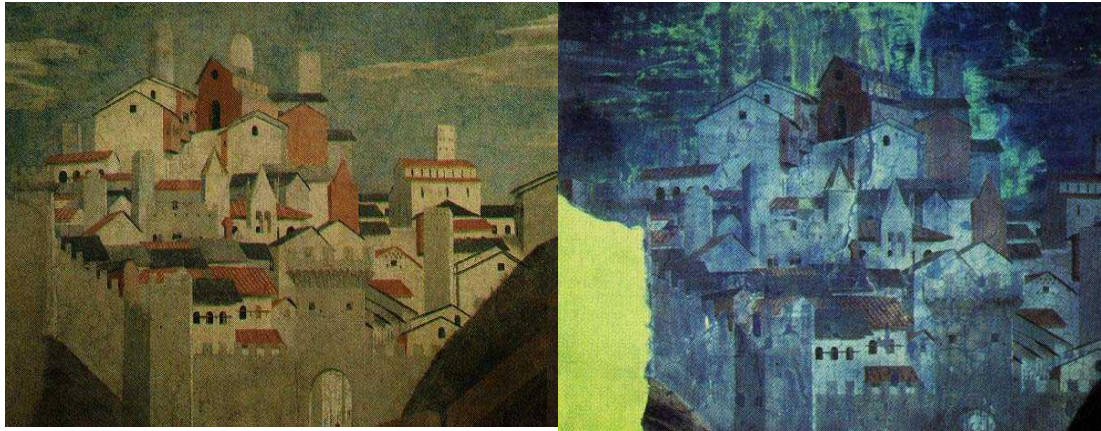
carbonato basico di piombo

- ❖ di origine artificiale;
- ❖ **usato fino al XIX sec.**
- ❖ usato a tempera ed olio;
- ❖ poco stabile ad affresco

alterazione della biacca a PbO_2 nero



Giotto, Assisi PG

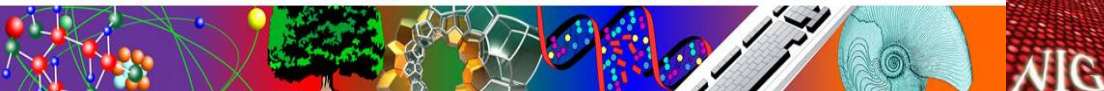


Piero della Francesca, Leggenda della Vera Croce, Arezzo

BIANCO: di zinco ZnO

ossido di zinco

- ❖ di origine artificiale;
- ❖ usato per la pittura moderna e nel restauro
- ❖ molto fluorescente



CLASSI CHIMICHE DI PIGMENTI DI DIVERSO COLORE

<i>Classe chimica dei pigmenti</i>	<i>Green / Blue-green / Blue</i>	<i>Violet / Red / Orange</i>	<i>Yellow</i>	<i>Brown</i>
Ossidi e ossidi-idrossidi Ossido di ferro Chromium oxide	ossido di cromo/idrato	ossido di ferro rosso/arancio	ossido di ferro giallo	ossido di ferro marrone
Ossidi metallici misti	cobalt green and blue		giallo cromo rutilo, giallo nichel rutilo	spinello zinco ferro, marrone Mn-Fe
Solfuri e solfoseleniuri		solfoseleniuro di cadmio	solfuro di cadmio (Cd, Zn) S	-
Cromati	verde cromo	rosso molibdato arancio cromo	giallo cromo, giallo zinco, cromati alcalino-terrosi	
Oltremare	verde, blu, violetto e rosso oltremare			
Blu di ferro	blu di ferro			
Altri	blu di manganese	cobalto, violetto di manganese	Giallo di Napoli, vanadato di bismuto	



STABILITA' DEI PIGMENTI

un pigmento deve possedere diverse **caratteristiche**:

- ❖ insolubilità nel solvente di utilizzo;
- ❖ stabilità chimica e fisica;
- ❖ inerzia nei confronti degli altri componenti del film pittorico;
- ❖ no alterazione del legante (es. *ingiallimento*) per reazioni chimiche

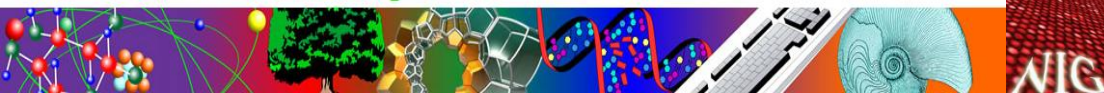
luce
(porzione UV)

umidità

Principali fattori che
contribuiscono al **degrado** di un
pigmento (variazione del colore)

ossigeno dell'aria
(causa reazioni di ossidazione)

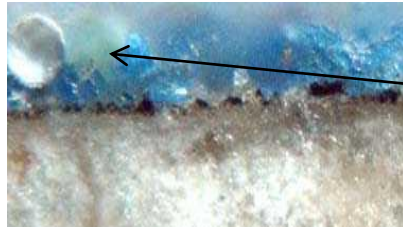
inquinanti
(ossidi acidi CO_2 , SO_2 , SO_3 ,
 NO_2 e acido solfidrico H_2S)



EFFETTO DELLA LUCE

La luce e' una radiazione elettromagnetica dotata di energia. Minori lunghezze d'onda corrispondono a maggiore energia. Le radiazioni ultraviolette risultano dannose. Esse infatti promuovono reazioni

→ reazioni radicaliche e di fotoossidazione



alterazione della azzurrite a malachite (verde)

EFFETTO DELL'UMIDITA'

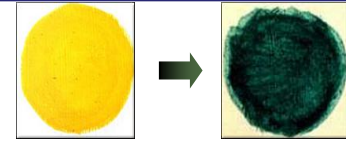
L'umidità in sè non costituisce un danno, ma accelera i meccanismi di degrado da parte di altri agenti:

- ❑ favorisce lo sviluppo di **microorganismi**;
- ❑ veicola e trasporta sali che danno fenomeni di **efflorescenza**



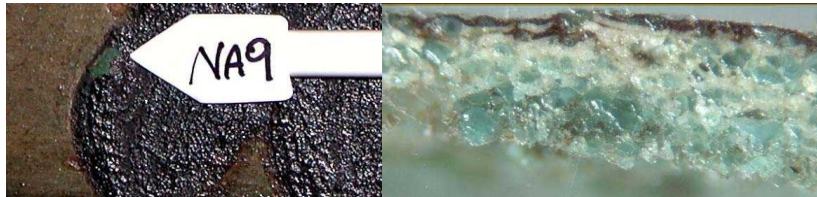
STABILITA' DEI PIGMENTI

DEGRADAZIONE CHIMICA



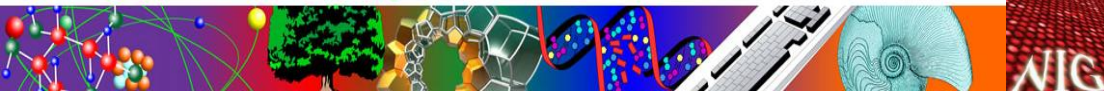
viraggio al verde di pigmenti gialli costituiti da cromati: in presenza di sostanze riducenti (come alcuni pigmenti organici) si ha la riduzione di Cr(VI) a Cr(III)

annerimento del resinato di rame e della malachite



reazioni con O_2 , gas inquinanti (SO_2 , SO_3 ed H_2S):

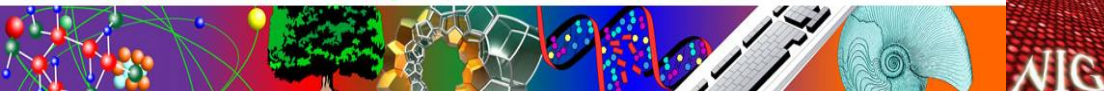
- ❑ H_2S degrada pigmenti a base di Pb, Ag e altri metalli con cui forma solfuri di colore nero;
- ❑ L'acido solforico delle piogge acide reagisce con il calcare delle pietre trasformandolo in gesso, che è un prodotto solubile:



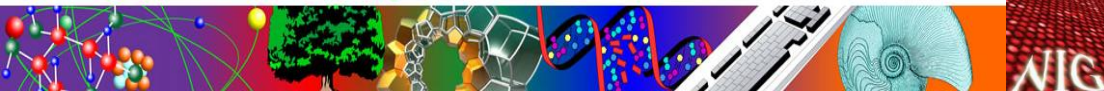
PROTEZIONE E RESTAURO

Diversi materiali sono stati utilizzati come **coatings protettivi idrofobici** nell'arte
resine polimeriche, polimeri acrilici e copolimeri, polimeri vinilici...

Problemi di deterioramento col tempo (ingiallimento)
difficile rimozione



... con l'uso di nanomateriali?



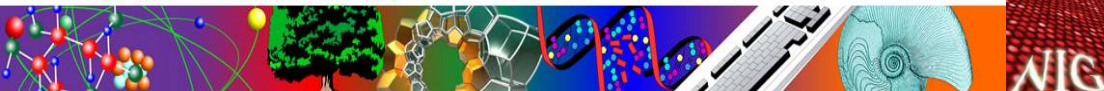
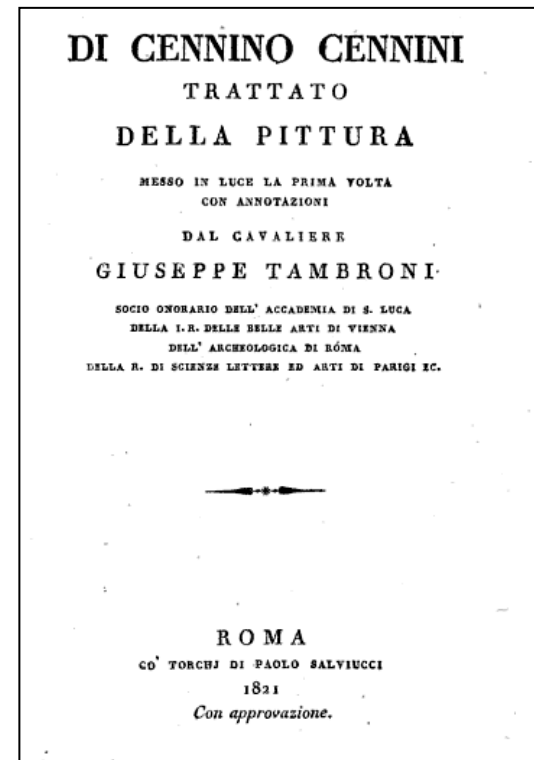
TOSSICITA' DEI PIGMENTI

alcuni pigmenti sono **velenosi**, specialmente quelli che contengono *piombo, cromo, cadmio, arsenico, mercurio, selenio e tellurio*

Gli antichi erano consapevoli della loro **pericolosità**

Cennino Cennini (pittore italiano, 1370-1440) “*Il Libro dell’Arte*” (il più importante trattato sulla pittura nell’arte italiana e uno tra i principali per l’arte europea) scrisse, a proposito dell’**Orpimento**:

”*Questo tal colore é artificiato e fatto d’archimia, ed è proprio tosco (tossico).....guardati da imbrattartene la bocca, che non ne riceva danno la persona*”



TOSSICITA' DEI PIGMENTI

Cézanne: diabete (**verde smeraldo** – acetoarseniato di rame)



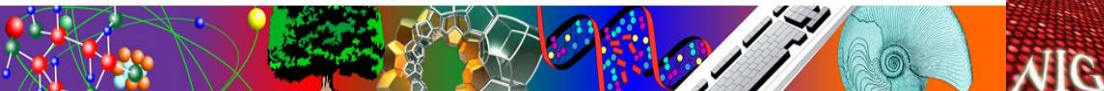
Monet: cecità

Renoir: artrite reumatoide



van Gogh: problemi neurologici (**giallo** – cromato di piombo)

**Pigmenti contenenti metalli pesanti (Hg, As, Pb, Cd, Cr, etc.)
tossicità divenuta nota solo nel Novecento**



PIGMENTI MODERNI

possibili alternative a pigmenti “velenosi”

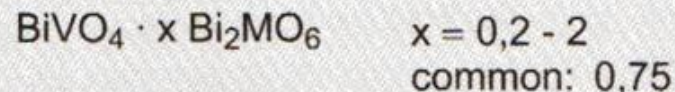
Pigmenti a fase mista senza problemi di tossicità

Rutile grid with hosts	Spinel
<ul style="list-style-type: none"> • Nickeltitan yellow $(Ti, Ni, Sb)O_2$ • Chromtitan yellow $(Ti, Cr, Sb)O_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Spinel blue $(CoAl_2O_4)$ • Cobalt blue $(Co(Al, Cr)_2O_4)$ • Spinel black $Cu(Cr, Fe)_2O_4$ • Zinc iron brown $(Zn(Fe))Fe_2O_4$
	Inverse Spinel
	<ul style="list-style-type: none"> • Cobaltgreen $(Co, Ni, Zn)_2TiAlO_4$

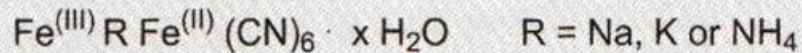
List of mixed phase pigments

Pigmenti gialli (Pb and Cr-free):

- vanadato di bismuto e bismuto molibdato;
- MnO_2 e WO_3



Bismuth vanadate as a multi phase oxidic pigment



Chemical composition of Prussion blue

Pigmenti blu:

- blu di Prussia: complesso ferro/cianuro blu intenso;
- W_3O_8



RICONOSCIMENTO DEI PIGMENTI E ACCERTAMENTO AUTENTICITÀ

quattro esemplari “La Vergine delle rocce” di Leonardo Da Vinci



particolare
I^a versione



particolare
III^a versione



"La Vergine delle rocce" -
I^a versione

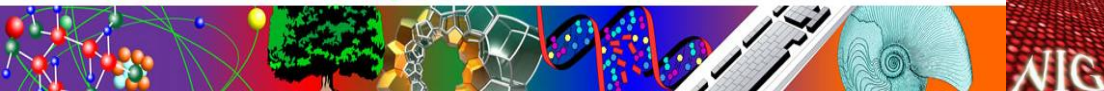
Si ritiene che il *primo* e il *secondo* dipinto furono eseguiti in gran parte dalle stesse mani del maestro, mentre al *terzo* dipinto contribuirono più del solito anche i suoi alunni.

La *quarta tela* attribuita ad un artista sconosciuto probabilmente un pittore dell'Europa del Nord.

Grande incertezza nell'attribuzione



particolare IV^a versione,
eseguita da un anonimo



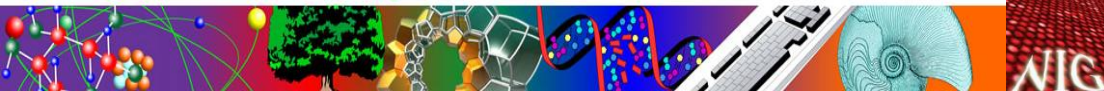
La ricerca dell'autenticità si basa:

1 - sullo stile;

2 - sulla documentazione della storia dell'oggetto;

3- sulle tecniche di fabbricazione;

4 - sull'**esame scientifico tramite metodi chimici, fisici e ottici**
(spettrografici –luce visibile, ultravioletta e infrarossa-, termoluminescenza, radiocarbonio, raggi X, pigmentografia, saggi analitici, ecc.)



RICONOSCIMENTO DEI PIGMENTI E ACCERTAMENTO AUTENTICITÀ

PERIODO STORICO

Blu

azzurrite e lapislazzuli
 unici due pigmenti blu a
 disposizione per l'artista
 medievale



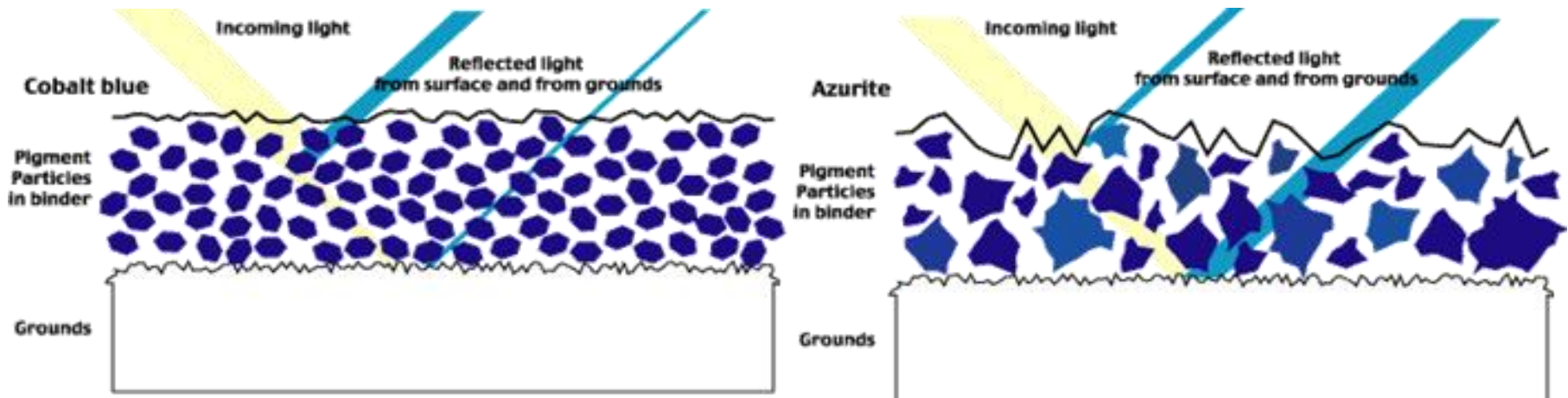
	preistoria	civiltà antiche	V-XV	XV-XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
Blu		indaco blu egizio						
			lapis azzurrite					
				smalto				
						blu di Prussia		
							blu di Co oltremare a.	
Rossi	terre							
			cinabro					
			minio					
							rosso Cd	



DIMENSIONE DELLE PARTICELLE

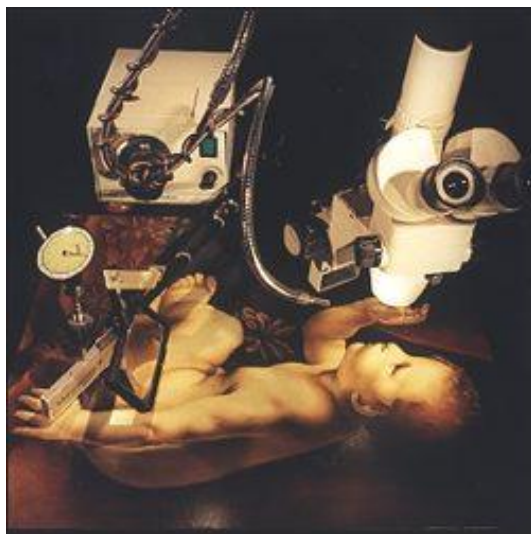
❖ attualmente la maggior parte dei pigmenti sintetici, come il *blu cobalto* e il *blu oltremare*, sono prodotti con particelle omogenee inferiori a 1 μm . La luce incidente penetra scarsamente attraverso uno strato di questo pigmento che ha quindi ottimo potere coprente

❖ i pigmenti naturali antichi venivano prodotti per macinazione: l'*azzurrite*, granulometria variabile compresa tra 50 e 120 μm . La luce penetra facilmente e siccome il minerale contiene inclusioni di altre fasi come la malachite, il pigmento rifletterà luce blu ma anche rossa, verde o gialla.



RICONOSCIMENTO DEI PIGMENTI E ACCERTAMENTO AUTENTICITÀ

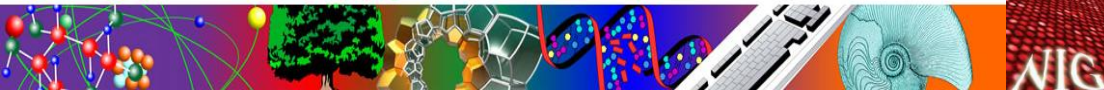
Distinzione pigmento sintetico da uno naturale e uno moderno da uno antico in base all'osservazione al **MICROSCOPIO OTTICO**



importanza di **analisi associate**:

❖ **spot test**, reazioni chimiche dirette (con reagenti) o indirette (per riscaldamento), con sviluppo di gas, formazione di precipitati, composti colorati (**individuazione qualitativa** del tipo di pigmento);

❖ **indagini analitiche spettroscopiche** con strumentazioni particolari (spettrofotometri in riflettanza diffusa, FTIR, RAMAN, fluorescenza UV, etc.)



SPOT TEST (invasive, distruttive)

Riconoscimento qualitativo di pigmenti: **ocra rossa**

- ❖ Il minerale prevalente è la limonite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ presente insieme a minerali argillosi (caolinite e illite)
- ❖ Colore molto stabile utilizzato per la tecnica dell'affresco
- ❖ Trattare alcuni granelli con HCl concentrato, portare a secco e aggiungere poche gocce di HCl 2N.
- ❖ Aggiungere qualche goccia di $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ che forma un precipitato blu intenso costituito $\text{Fe}_4\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ chiamato **blu di prussia**

Microanalisi istochimiche

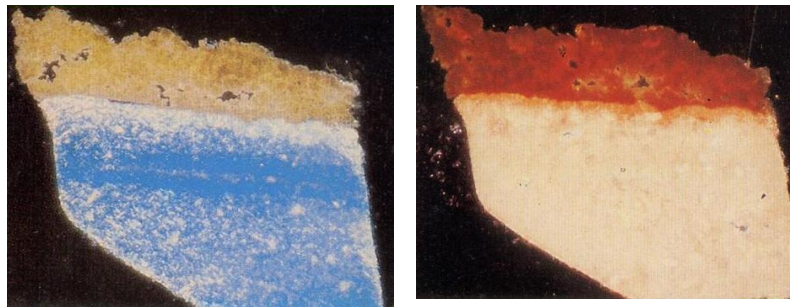
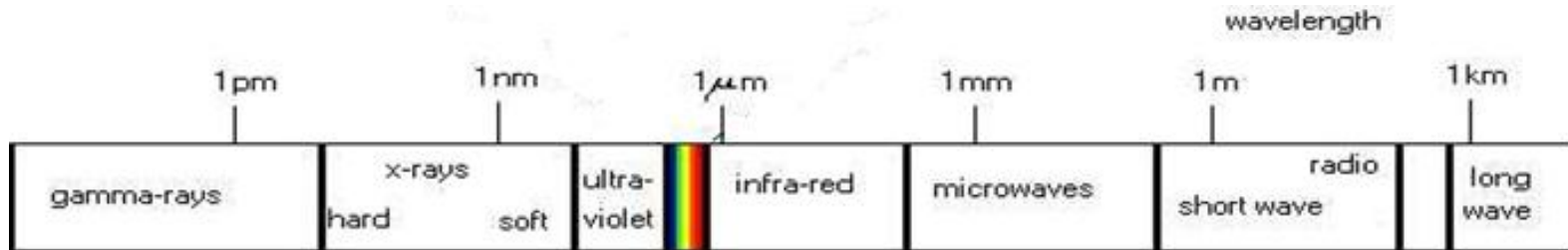


Fig. 5/1 – Microanalisi di tipo istochimico per la identificazione delle colle animali. La colorazione blu ottenuta in Amido Black indica appunto la presenza di colla animale, in questo caso localizzata nella sola preparazione pittorica (strato inferiore) del dipinto.

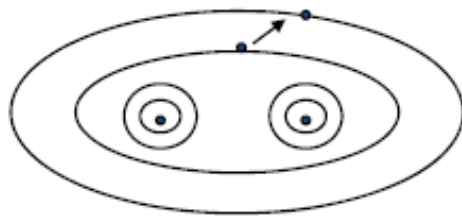
Fig. 5/2 – In questo caso l'analisi istochimica condotta con Oil Red ha evidenziato in rosso la presenza di olio di lino a livello del film pittorico (strato superiore). Si tratta di una sezione sottile identica a quella precedente; si può notare la selettività delle colorazioni.

RICONOSCIMENTO DEI PIGMENTI E ACCERTAMENTO AUTENTICITÀ

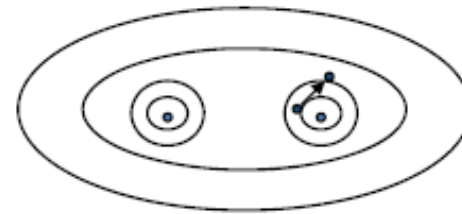
SPETTROSCOPIA: studio dell'interazione tra materia e radiazione elettromagnetica



All'interno di atomi e molecole si possono avere transizioni elettroniche



Visibile e Ultravioletto ($\lambda = 800-200 \text{ nm}$)

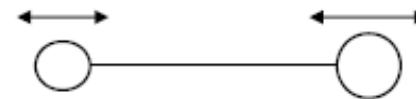


Raggi X ($\lambda = 10 - 0.1 \text{ nm}$)

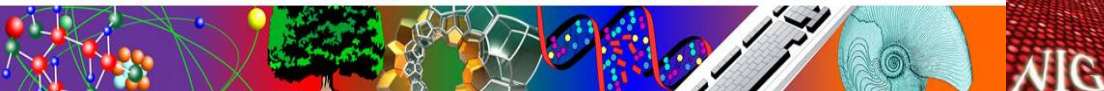
Le molecole ruotano e vibrano



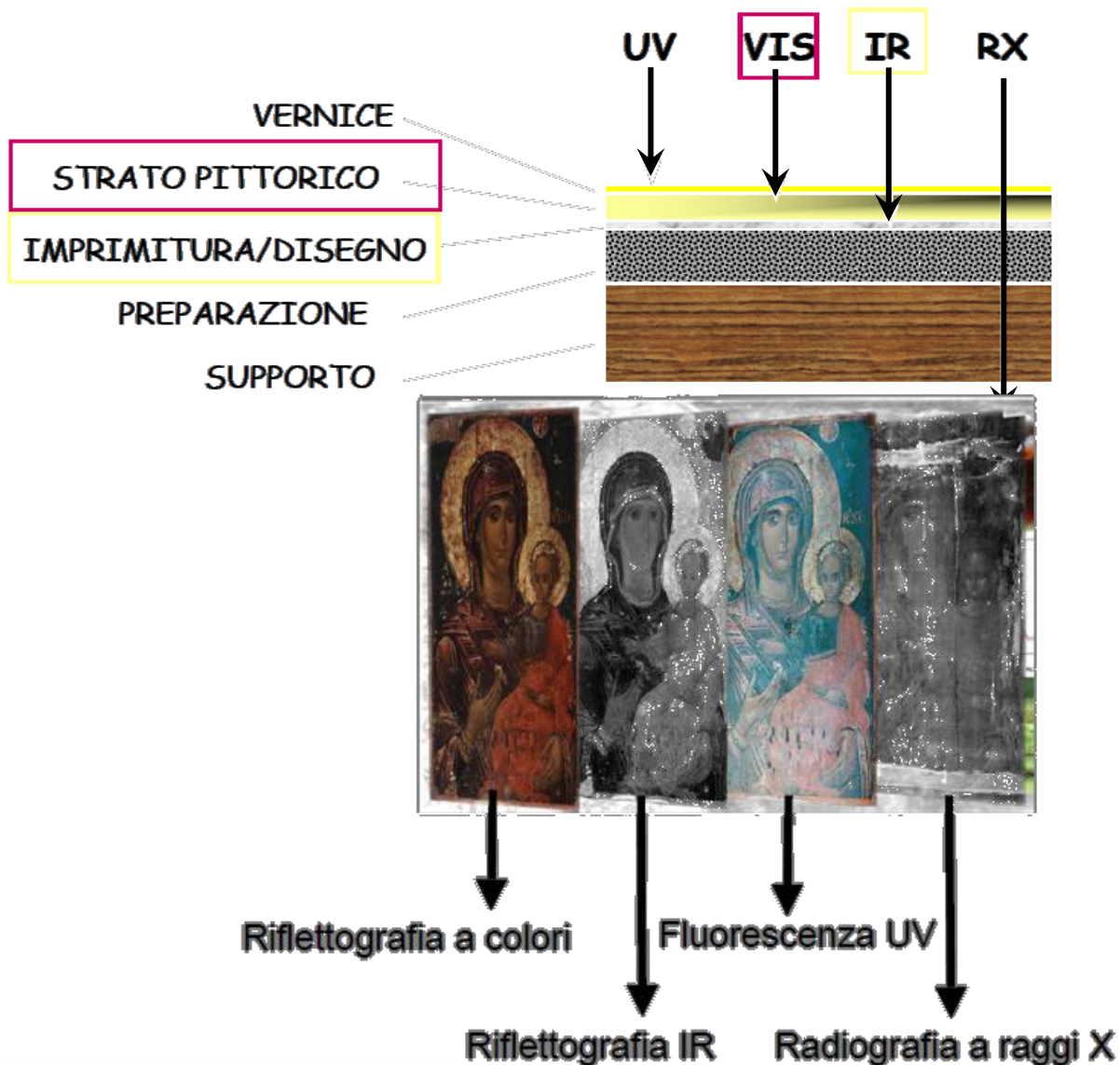
Microonde ($1 \text{ cm} - 0.1 \text{ cm}$)



Infrarosso ($100 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$)

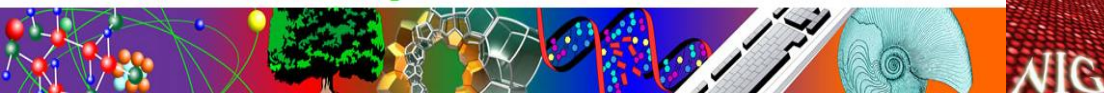


DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO



SPETTROFOTOMETRIA:

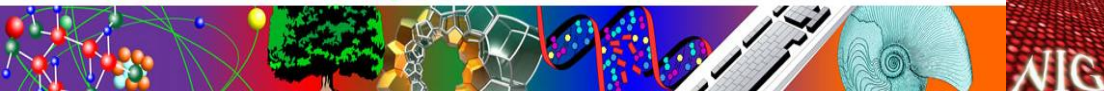
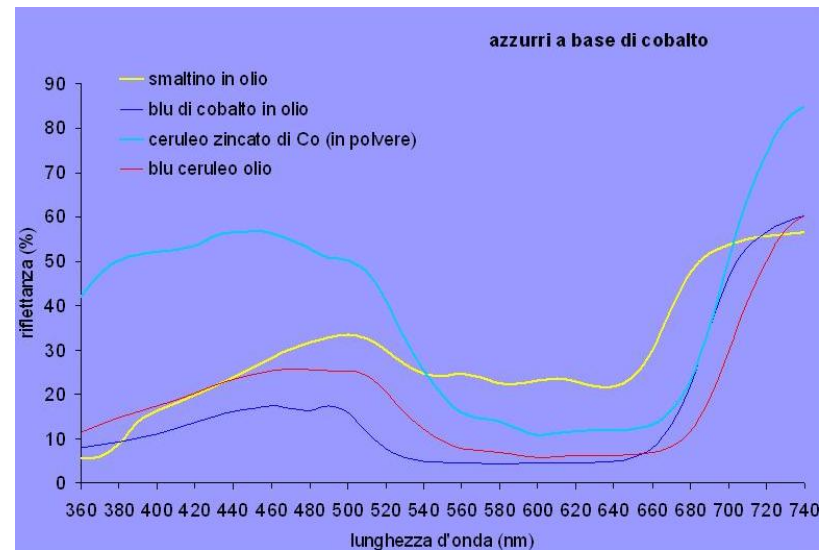
- studio degli spettri elettromagnetici
- si occupa di luce visibile, dal vicino ultravioletto al vicino infrarosso
 - misura l'intensità come funzione della lunghezza d'onda della radiazione luminosa



DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO

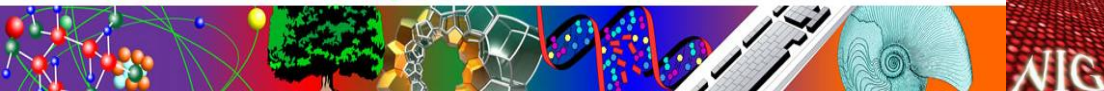
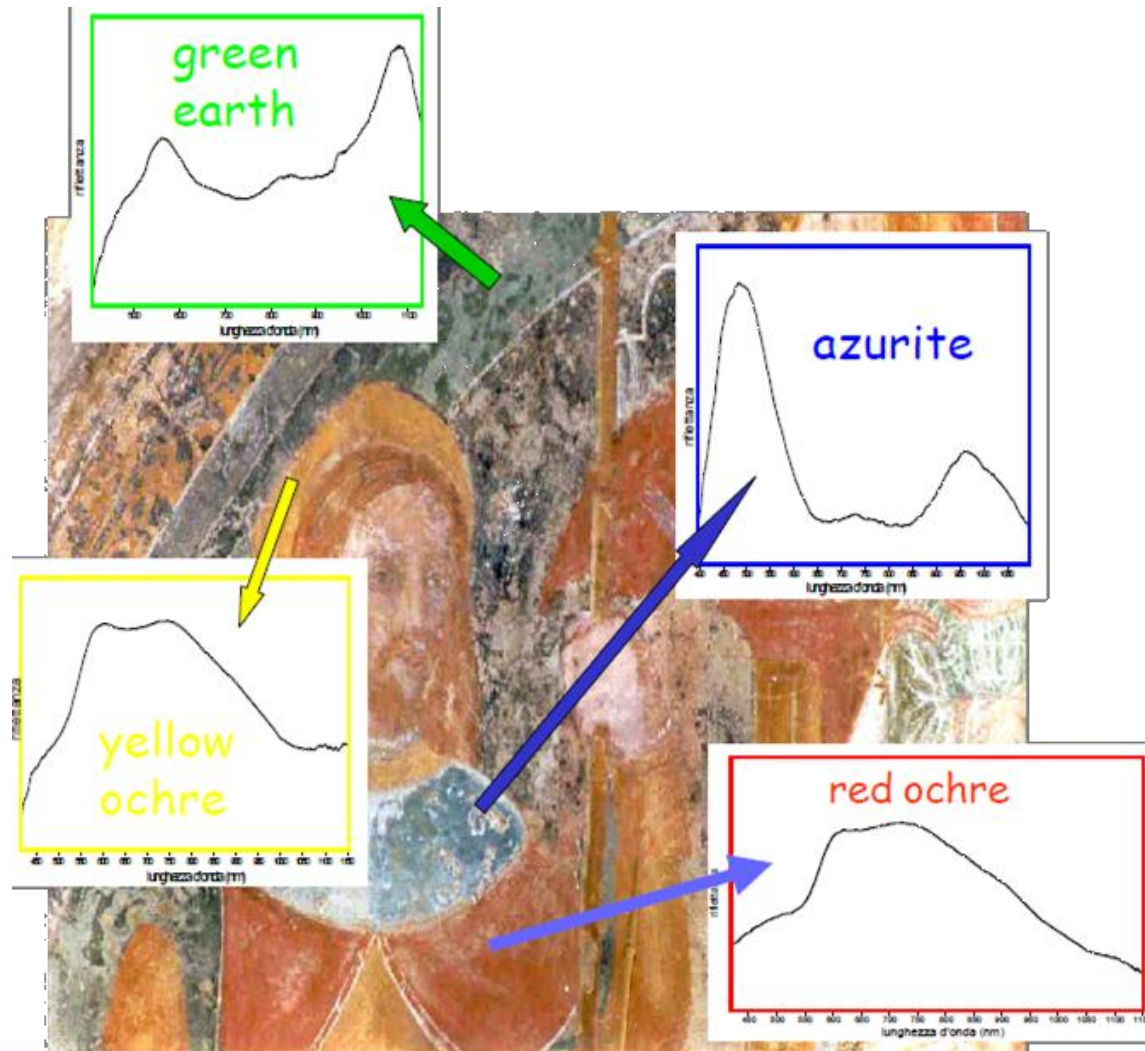
SPETTROFOTOMETRIA VISIBILE IN RIFLETTANZA DIFFUSA

- ❑ transizioni elettroniche da stati fondamentali ad eccitati
- ❑ riconoscibilità di un pigmento si basa sulle caratteristiche dello spettro (minimi, spalle, massimi) fisse, diverse e caratteristiche di ogni pigmento;
- ❑ necessità di avere buone banche dati;
- ❑ limiti: pigmenti troppo scuri, mescolanza di pigmenti, scarsa leggibilità dovuta a sporcizia della superficie



DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO

SPETTROFOTOMETRIA VISIBILE IN RIFLETTANZA DIFFUSA



DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA (IR)

- ❑ IR medio, lontano ed estremo: 2.5 – 25 micron ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$);
- ❑ info sulla struttura molecolare basate sull'assorbimento nell'IR dei legami molecolari, che produce **stiramenti** e **piegamenti** nella molecola, o in parti di essa;
- ❑ informazioni sui gruppi funzionali organici ed inorganici presenti;
- ❑ non invasiva anche su piccole quantità di materiale

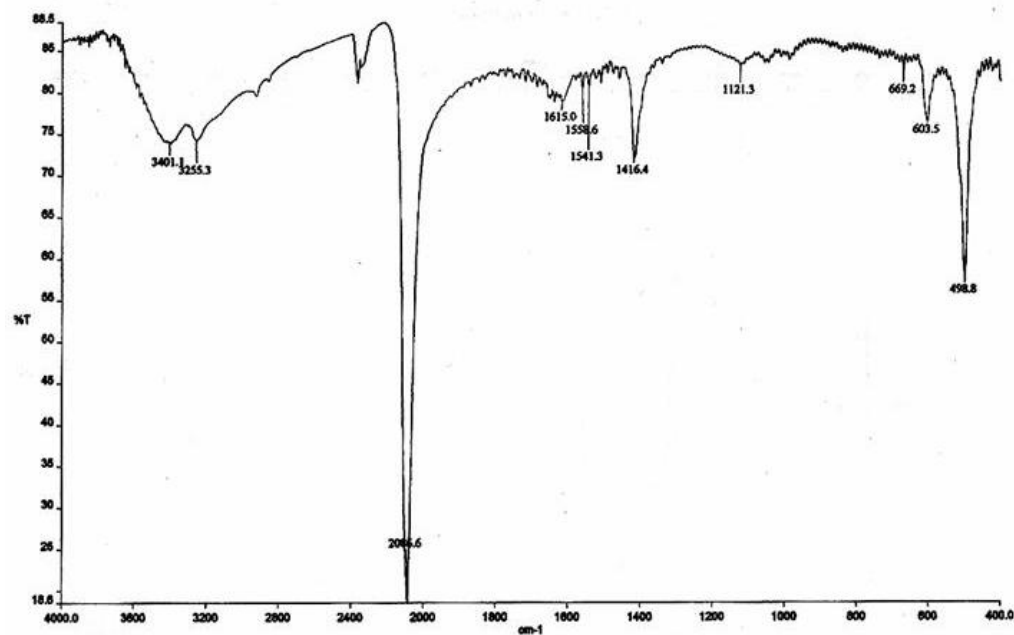
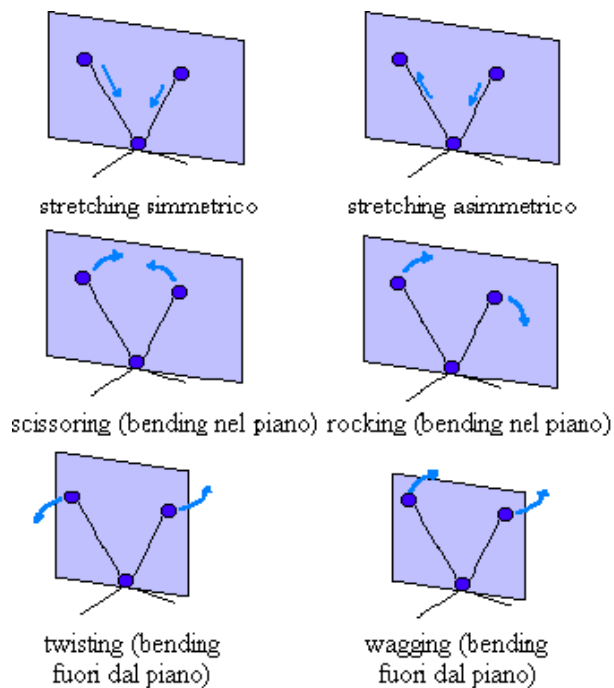
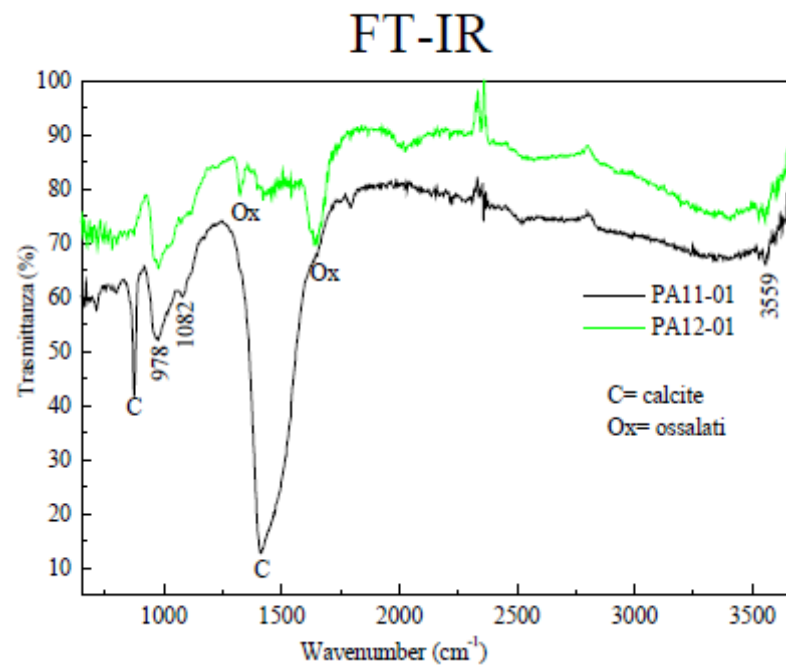
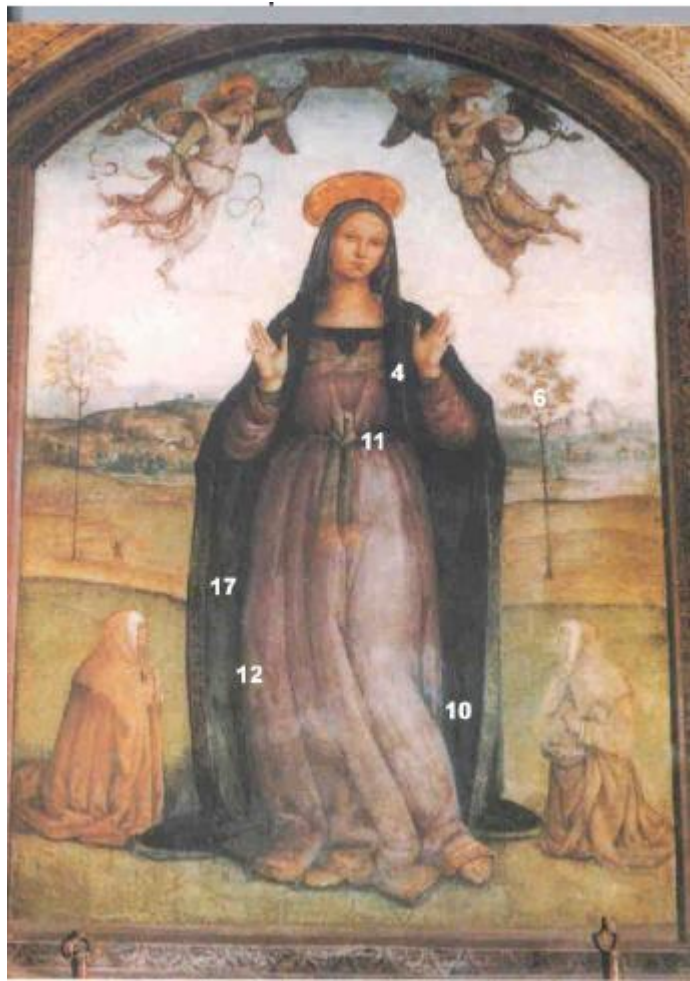


Tabella VII. Blu di prussia.



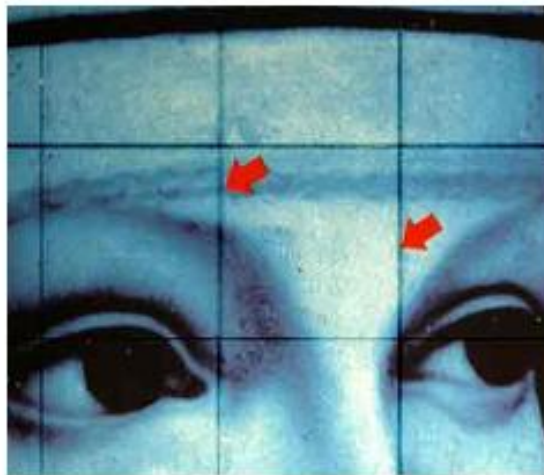
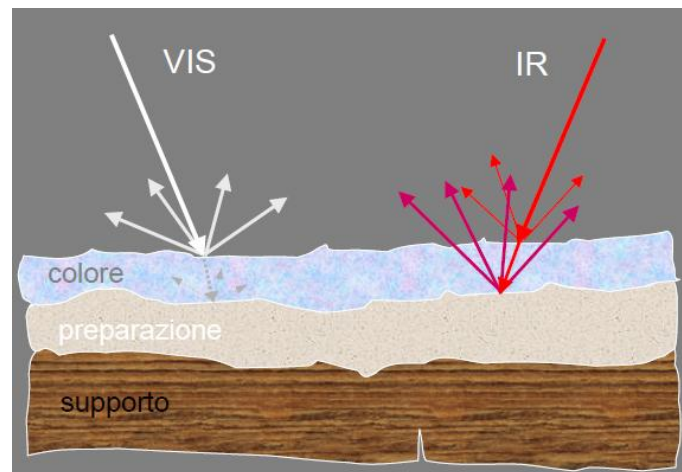
DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA (IR)



RIFLESSOLOGIA IR

In un dipinto i **raggi infrarossi** possono penetrare nello strato di colore e, nel caso esso sia sottile, giungere sino alla **base** della preparazione bianca



Il riconoscimento del **modo di abbozzare** di un artista può confermare o smentire l'attribuzione di un'opera

l'applicazione di questa tecnica è molto importante per la distinzione tra copia ed originale

DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO

RIFLESSOLOGIA IR

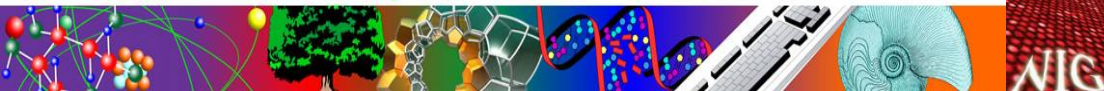


Visibile: la luce è riflessa dallo strato pittorico.



IR: la radiazione è riflessa dalla preparazione.

Matteo di Giovanni – Particolare dalla Madonna col Bambino e Santi - Duomo di Pienza



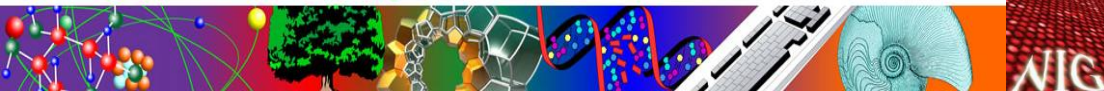
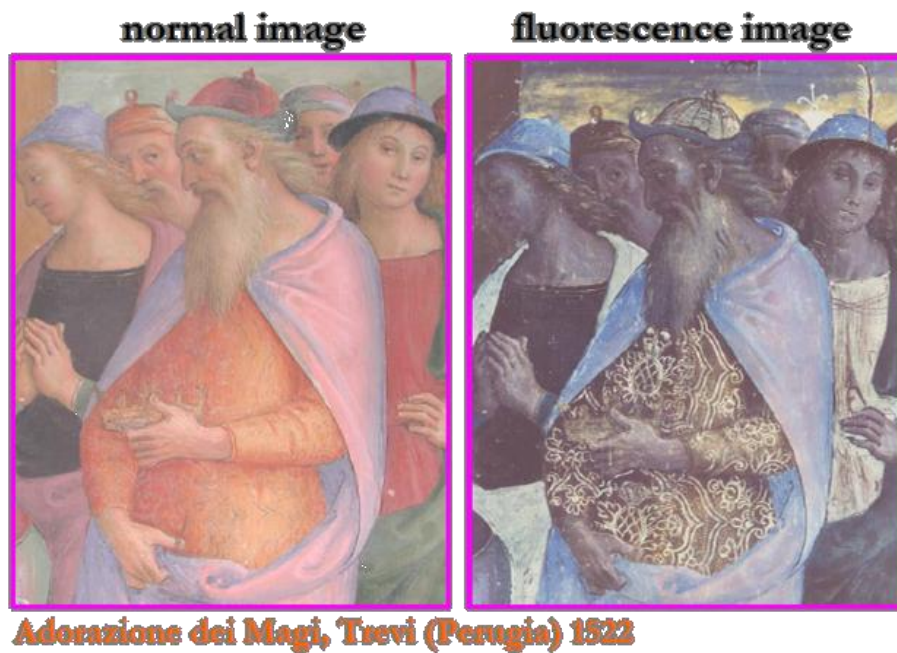
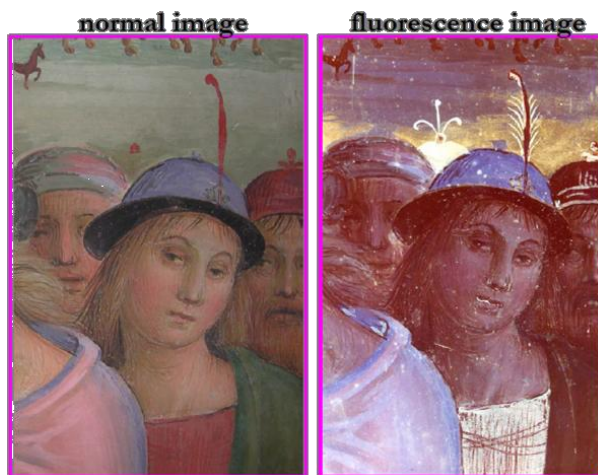
DIAGNOSTICA SPETTROSCOPICA DI UN DIPINTO

FLUORESCENZA

- ❑ La sorgente luminosa usata per irradiare la superficie è una semplice *lampada di Wood*
- ❑ L'immagine viene formata su di un sensore opportuno (carta fotografica o CCD) usando un normale obiettivo fotografico o per telecamera
- ❑ un filtro nero davanti all'obiettivo elimina le componenti visibili dalla radiazione

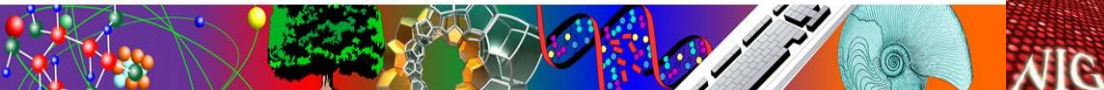
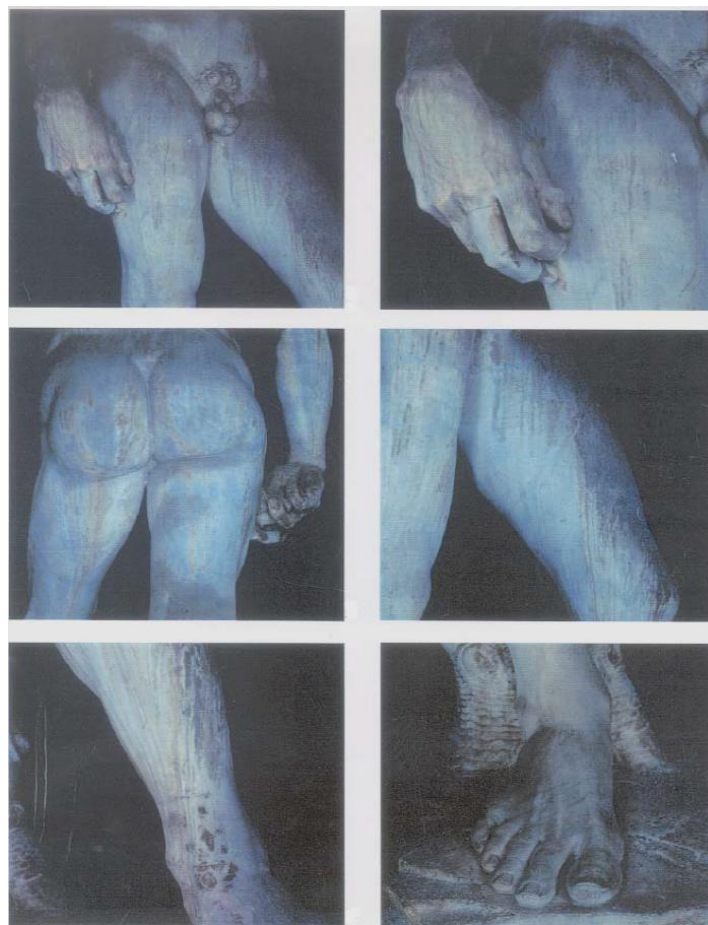
La tecnica in fluorescenza e' molto usata in cantiere di pitture murali per evidenziare:

1. Lumezzature a secco
2. L'uso di lacche o coloranti
3. Vernici di restauro
4. Restauri a base di ZnO

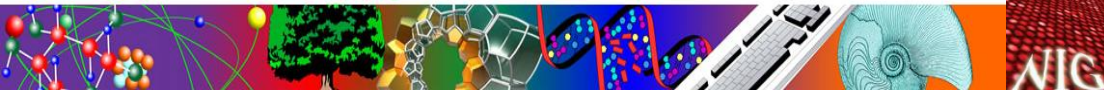


FLUORESCENZA

La tecnica in fluorescenza e' usata in cantiere di beni lapidei per evidenziare **passati interventi di restauro**



GRAZIE DELL'ATTENZIONE



... E SE L'ARTE E' LA VOSTRA PASSIONE ...



... NON ESAGERATE!

