

La chimica e l'arte

Il 21 febbraio abbiamo avuto la possibilità di seguire un corso sui pigmenti, sulle tecniche pittoriche e le relative tecniche di analisi, con la prof.ssa Valeria Comite, UNIMI.

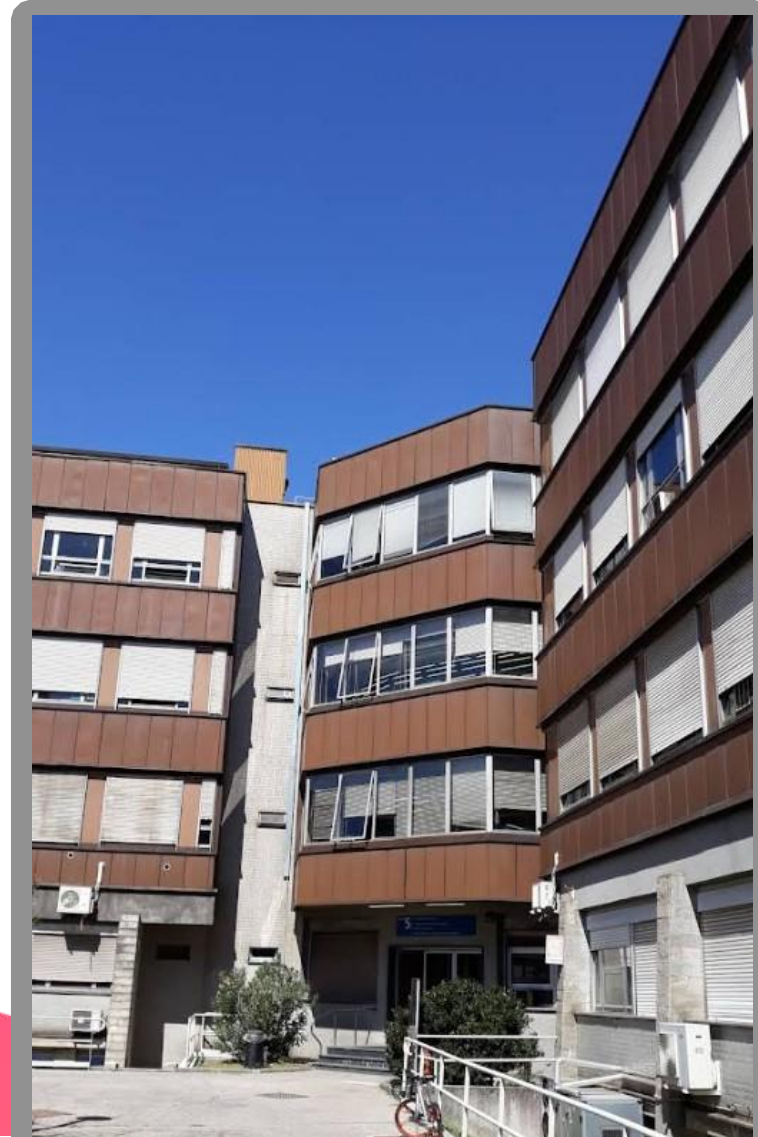
Via Giovanni Celoria 20 (MM2
Piola)

Via Camillo Golgi 19 (MM2
Lambrate)



UNIMI: classi 3E e 3G al Dipartimento di chimica

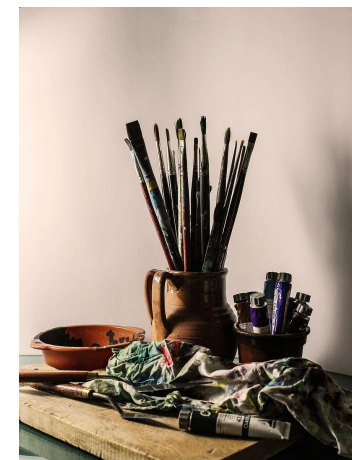
Accompagnati dalle prof.sse Giovanna Messina e Rosamaria Sommario ci siamo recati al Dipartimento di Chimica, situato nella zona Sud- Est di Città Studi.





Tecniche pittoriche

L'obiettivo di questa lezione è stato comprendere i materiali e le tecniche decorative del passato per analizzare, restaurare e conservare le opere d'arte. Attraverso l'archeometria, è possibile identificare pigmenti e metodologie artistiche, garantendo autenticità e tutela. Le opere si classificano in mobili (legno, tela, ceramica) e immobili (marmo, pietra), entrambe soggette a degrado chimico. La struttura pittorica prevede supporto, preparazione, strato pittorico e vernice protettiva. L'affresco, di uso dal Medioevo al XVIII secolo, richiede una rapida esecuzione e correzioni a secco.



Identification of natural dyes in historical tapestries, a LCMS/MS approach

Anna Baroni¹, Valeria Comite², Vittoria Guglielmi¹, Mattia Casanova², Paolo Redegalli², Paola Fermo³

¹Dipartimento di Chimica, Università di Milano, Via Golfer 19, 20133 Milano
²Shimadzu Italia S.p.A. Via G. B. Cassinetta 7, 20139 Milano
³anna.baroni21@gmail.com, valeria.comite@unimi.it



Introduction

The first issue in studying historical fabrics and textile artefacts concerns the importance of knowing the materials and the techniques used in the past; secondly, tapestries are frequently subject to degradation phenomena that could alter the dyes employed and finally the presence of chromophores with similar structures can make the identification of the coloring matter challenging [2]. The aim of this work was to identify the dyes used in tapestries of different historical periods between 17th and 19th century. The 17th samples were collected from the tapestries of the series "Storie di Ulisse" stored at the Quirinal palace (Rome). A Brussels manufacturing were commissioned the tapestries on the occasion of the wedding between Carlo Emanuele II Savoia and Maria Giovanna Savoia-Nemours. The artworks realized between 1665 and 1666, currently present issues connected with color fading phenomena and chromatic alterations. The 19th century samples instead came from different tapestries of Italian manufacturing and seemed well preserved. In the present study, specifically, the focus is set on the red yarns.



Fig. 1 - Border fragments collected from the tapestries of the series "Storie di Ulisse", Quirinale, Rome

Experimental

The analyses were performed using LC-MS 8045 instrument, thanks to the collaboration with Shimadzu Italia S.r.l. The instrument was equipped with a UHPLC of NexeraTM series with photodiode array detector (PDA), electrospray ionization (ESI) and triple quadrupole, which operated both in Scan e Product Ion Scan mode. A biphenyl Restek column was used (2,1x100 mm, 2,7 µm) and the mobile phase selected was a mixture of water (eluent A) and methanolic acid added with formic acid (eluent B).

The red dyes were extracted from the textile fibers, prepared accordingly to a methodology previously set-up [1,5] with an acid-methanolic mixture. Samples were treated with 3 mL of CHOH and 100 µL of HCl. The solution was kept in a water bath at 70°C for 1h. Then, the solution was dried under N2 gentle stream. The residual matter was finally dissolved in 120 µL of CHOH before injection [5,6].

Results

The red yarns belonging to tapestries of different historical periods showing many hues, from pink to violet (Figure 1). Samples were collected and investigated in order to understand the type of dyes involved and their chemical nature.

At the beginning the focus was put on fibres coming from a tapestry dated to 17th century, the use of madder as main dye was shown in all the samples. Specifically, the presence of the anthraquinone compounds alizarin 239 m/z [M-H]⁻ and purpurin 255 m/z [M-H]⁻ together with other compounds was studied, as reported in Table 2. All the identified anthraquinones were compared both with the database previously created and the literature data [7,8,9].

The analysis performed on yarns collected from tapestries of the 19th century (Figure 2) highlighted the use of a mixture of madder and cochineal in all the samples; the second one was identified thanks to the presence of carminic acid 491 m/z [M-H]⁻, kermesic 329 m/z [M-H]⁻ and flavokermesic acids 313 m/z [M-H]⁻, as reported in Table 3. All the identified compounds were compared both with the database previously created and with the literature data [1,10, 11].



Fig. 2 - Detail of one of the tapestries dated to the 19th century (sample SA3)

Table 3. List of compounds identified in sample SA3

Ion	ts, min	[M-H] ⁻ m/z	Fragment ions, m/z (CE, V) ^a
Alizarin	4.7	239	413 (15), 304 (9), 306 (9), 311 (5), 283 (5)
Carminic acid	4.5	491	447 (15), 337 (15), 339 (25), 329 (15), 299 (35), 298 (35), 285 (15), 283 (35)
Flavokermesic acid	5.9	313	269 (15), 244 (5)
Kermesic acid	6.0	329	285 (15), 275 (15)
Malizarin	6.3	283	265 (20), 239 (20), 211 (20), 195 (20)
Purpurin	6.4	255	235 (20), 223 (20), 195 (40)
Purpurin	6.4	255	235 (20), 223 (20), 195 (40)
Alizarin	7.7	239	211 (20), 210 (40), 165 (40), 127 (40), 101 (40)
Purpurin	8.7	255	227 (20), 183 (40), 171 (40), 157 (40), 143 (40), 129 (40), 101 (40)
Nordamascianol	10.7	247	239 (20), 211 (20), 195 (20)

^a Collision energies expressed in Volt are indicated in the brackets near the fragment ions.

Table 2. List of compounds identified in sample IR

Ion	ts, min	[M-H] ⁻ m/z	Fragment ions, m/z (CE, V) ^a
Malizarin	6.5	283	265 (20), 239 (20), 211 (20), 195 (20)
Purpurin	6.7	259	235 (20), 227 (40)
Lucidin	7.4	269	251 (20), 223 (20), 195 (40)
Alizarin	7.7	239	211 (20), 210 (40), 167 (20), 127 (40), 101 (40)
Xanthopurpurin	8.0	239	211 (20), 210 (40), 195 (20), 167 (40)
Purpurin	8.7	255	227 (20), 183 (40), 171 (40), 129 (40), 101 (40)
Rubidin	8.9	253	225 (20), 209 (40), 195 (40)
Nordamascianol	10.8	267	239 (20), 211 (20), 195 (40)

^a Collision energies expressed in Volt are indicated in the brackets near the fragment ions.

Conclusions

The HPLC-DAD-ESI-MS technique was suitable for the identification of various species of anthraquinones in different type of dyes, even in ancient artifacts where samples of 19th century it was possible to highlight the use of mixture of dyes. Particularly the possibility to collect the fragment ions spectra was fundamental to confirm the attributions. Finally hypothesis were done on the type of madder used. The anthraquinones found in the sample IR, compared with literature [12], allowed the attribution to the Rubia tinctorum. However quantitative analysis will be performed in order to confirm the attribution.

[1] Fermo, P., Comite, V., Guglielmi, V., Schiavoni, M., Roscini, E., Bonomi, R., Mondani, E. Red organic colorant used to dye textile artefacts from madder samples: preparation to analytical characterization (2020) International Journal of Conservation Science, 11 (Special Issue), pp. 371-374.
 [2] Comite, V., et al. Colour fading in textiles: A model study on the decomposition of madder. In: Dyes and Pigments, 72 (2008), 192-201. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.12.014.
 [3] De Santis, C. et al., Analysis of anthraquinones in Rubia tinctorum L. by liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [4] Roscini, E., et al. Characterization of natural organic dyes by liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [5] Lodi, R., et al. Investigation of natural dyes occurring in historical textile artefacts by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [6] Lodi, R., et al. Identification of natural organic dyes by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [7] Lodi, R., et al. Identification of natural organic dyes by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [8] Lodi, R., et al. Identification of natural organic dyes by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [9] Lodi, R., et al. Identification of natural organic dyes by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [10] Lodi, R., et al. Identification of natural organic dyes by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [11] Lodi, R., et al. Identification of natural organic dyes by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.
 [12] Lodi, R., et al. Identification of natural organic dyes by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization and mass spectrometry. In: Journal of Chromatography A, 1161 (2007), 174-182.



I RIS NELLA PITTURA

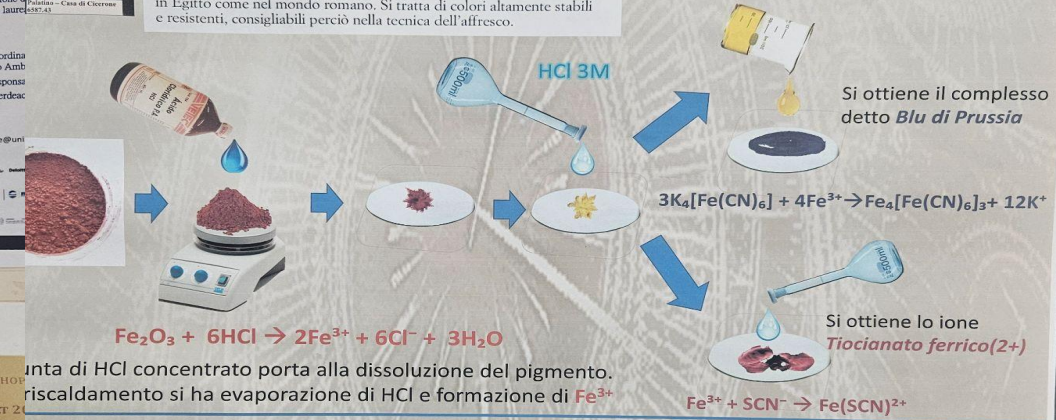


OCRA ROSSA

Utilizzate fin dai tempi più antichi, le ocre si presentano con diverse gradazioni di colore, dal giallo pallido al bruno scuro, con basso o alto potere coprente, con consistenza grassa e pastosa o asciutta. Nelle ocre gialle il colore è legato alla presenza di minerali di ferro, come la goethite (α-FeO · OH), che si trovano mescolati a minerali argillosi e altre impurezze, per esempio gesso e carbonato di magnesio. Nelle ocre più scure il minerale prevalente è la limonite (Fe₂O₃ · nH₂O), presente insieme a minerali argillosi (caolinite e illite).
 Le ocre sono pigmenti fra i più diffusi e utilizzati fin dall'antichità, in Egitto come nel mondo romano. Si tratta di colori altamente stabili e resistenti, consigliabili perciò nella tecnica dell'affresco.

IDENTIFICAZIONE

Il campionamento si effettua in corrispondenza dei margini di lacune esistenti.
 I campioni sono composti da strati pittorici (spessore di circa 1-2 mm²).



Una quantità di HCl concentrato porta alla dissoluzione del pigmento.
 Il riscaldamento si ha evaporazione di HCl e formazione di Fe³⁺

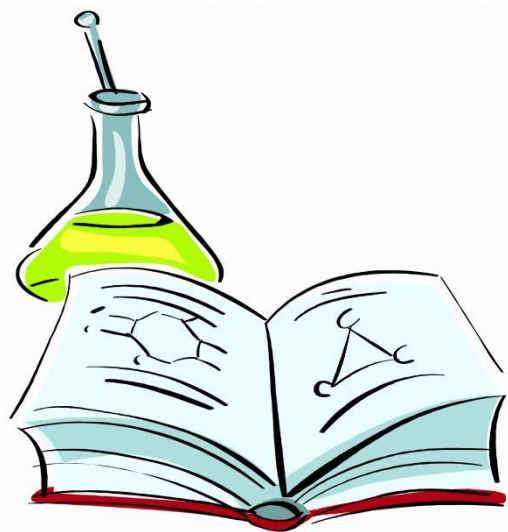
MINIO

Il minio (Pb₃O₄) viene fatto reagire con HCl 3M per il cloruro di Pb, di colore bianco. Il solido è sciolto in HNO₃ e portato a secco.



Utilizzato fin dal Medioevo, il pigmento presenta un bellissimo rosso arancio che chiunque conosca come protettivo antiruggine da applicare sugli oggetti di ferro prima della verniciatura.
 Il minio ha un ottimo potere coprente, ma anche un grosso limite: tende ad annerire. Questo fenomeno è visibile nella pittura murale, ma è stato riscontrato anche in manoscritti miniati. Analisi condotte su dipinti murali hanno rivelato la presenza di PbO₂ nelle zone annerite, ma non è del tutto chiaro il meccanismo che porta alla reazione; sembra però che sia favorito dalla luce, dalla CO₂ presente nell'aria e dall'umidità. Sono state ipotizzate anche reazioni con i leganti. Oltre a ciò, il Pb₃O₄ è sensibile all'attacco di H₂S e di altri solfuri presenti nei pigmenti; inoltre, è stato posto in evidenza un tipo di degrado che porta alla formazione di una patina biancastra dovuta alla riconversione dell'ossido a carbonato di piombo. Sembra però che l'olio e le resine sintetiche agiscano proteggendo il minio da tali fenomeni.

Universitari per un giorno





I materiali e le tecniche decorative del passato e del presente

Lo studio dei materiali e delle tecniche adoperati nelle decorazioni artistiche rende possibile approfondire la conoscenza storica e artistica delle opere. L'analisi dei materiali permette di ricostruire l'evoluzione tecnologica degli oggetti e di contestualizzare storicamente a mezzo di confronto con fonti documentarie. I reperti archeologici sono essenziali per ricostruire il passato, ma molto spesso si presentano in forma frammentaria e di facilmente interpretabile.

Nel contesto di tutela e autenticazione, la Polizia di Stato utilizza tecniche avanzate per la datazione dei reperti e per garantire l'integrità. Allo scopo, il restauro deve fare uso di metodologie compatibili e reversibili che rispettino la natura originaria dell'opera senza snaturarne l'autenticità.

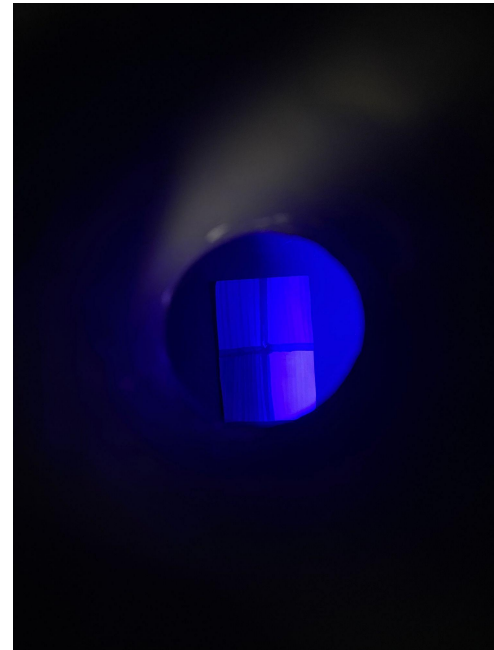
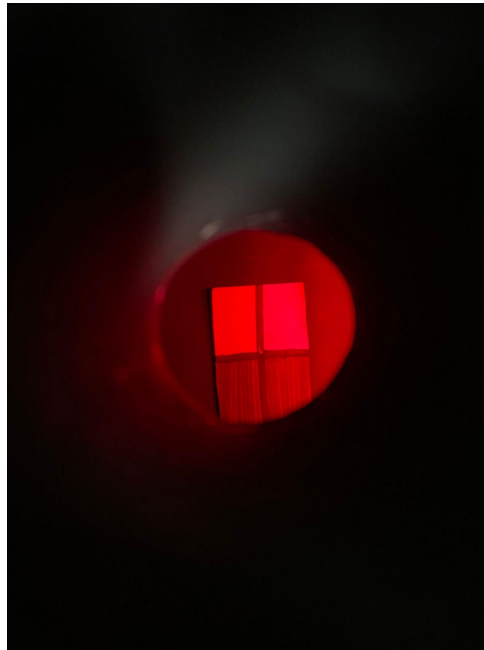
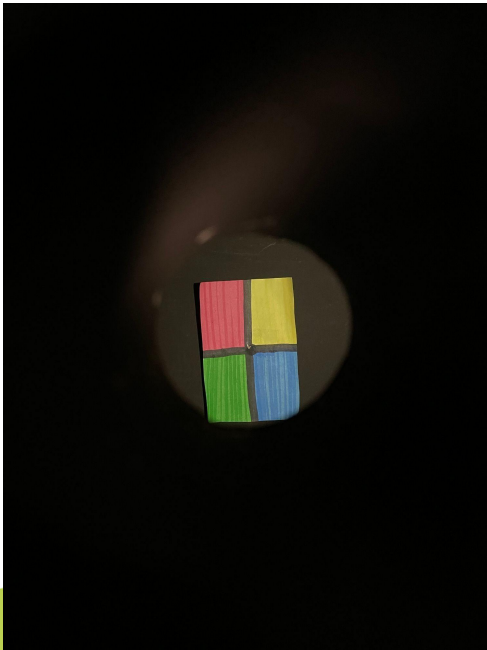
Il ruolo svolto dalla archeometria è imprescindibile nell'identificazione dei materiali e dei pigmenti pittorici. Attraverso saggi di riconoscimento, è possibile determinare la composizione di un'opera:

- Ematite → precipitato blu intenso
- Azzurrite → precipitato rosso scuro



- Le opere d'arte sono divise in due categorie:
- Opere mobili: create su materiali come legno, tela e ceramica
 - Opere immobili: scolpiti nel marmo (CaCO_3) o nella pietra

1) Effetto della luce colorata in una camera oscura



All'interno di una camera oscura possiamo notare che, grazie anche all'uso di opportune luci colorate, i pezzi di carta mostrati in foto cambiano colore e la loro profondità. Ma come *si misurano* questi colori?

Misura del colore

Grazie ad uno strumento collegato ad un computer, chiamato **colorimetro**, possiamo capire in che punto specifico si trova un qualunque colore nel grafico (in foto), quasi come in geometria analitica.

In merito al colorimetro: lo strumento deve essere necessariamente collegato ad un computer per funzionare

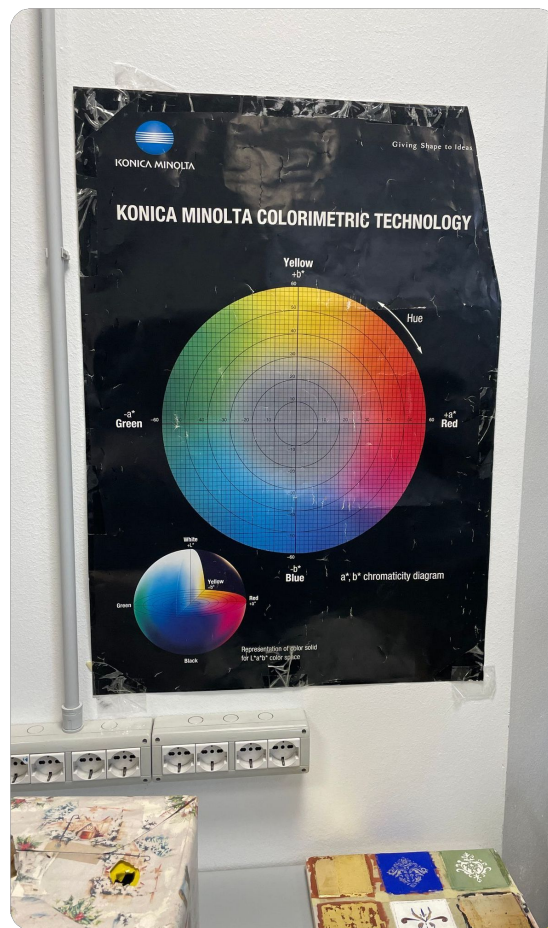


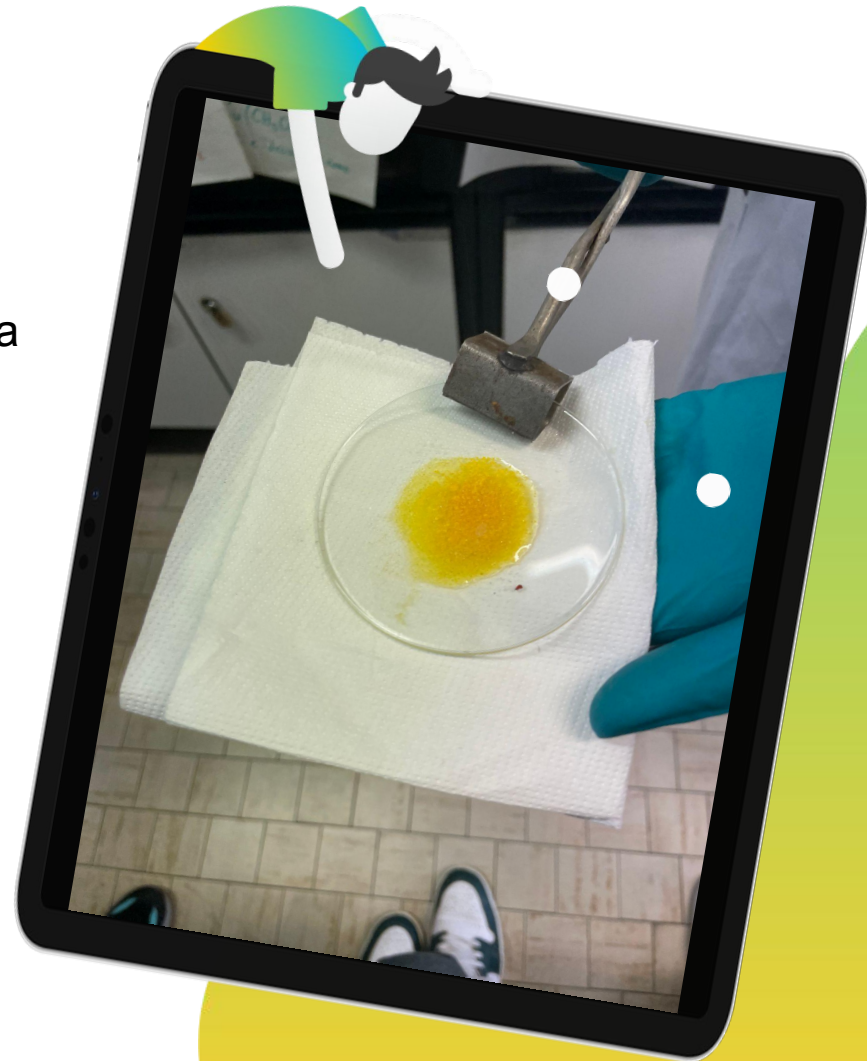
Grafico dei colori



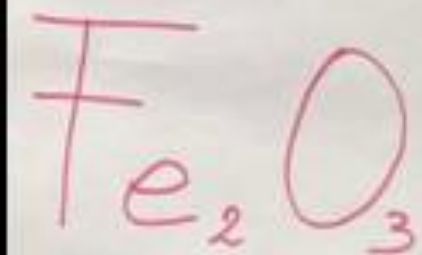
Colorimetro collegato al computer

2) Saggi chimici - scelta dei colori

L'esperimento riguarda l'identificazione dei pigmenti attraverso reazioni chimiche specifiche. Questo metodo utilizza le tecnologie scientifiche per analizzare la struttura chimica dei materiali che sono utilizzati nelle opere d'arte. La ricerca dell'operatore del restauro è quella di impartire materiali che siano simili chimicamente ai materiali originali in modo che l'intervento riuscirà senza danneggiare la struttura o l'aspetto estetico dell'opera. Un aspetto cardine del saggio è la compatibilità dei materiali che verifica se un certo materiale è adatto per il restauro, mantenendo allo stesso tempo l'integrità dell'opera.



Ocra Rossa



Verdeterra

CELADONITE
 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_2\text{O}_6](\text{OH})_2$

GLAUCONITE
 $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})$

Esempi

In laboratorio abbiamo usato composti come l'Ocra Rossa e il Verdeterra (che si divide in due composti diversi, la Celadonite e la Glauconite)

I pigmenti:

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

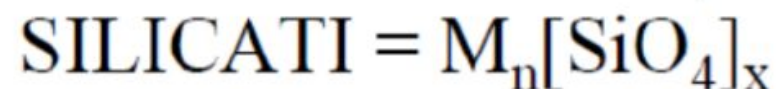
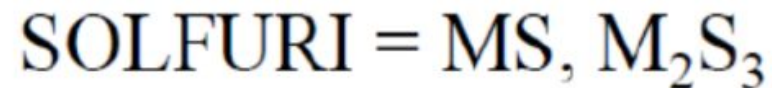
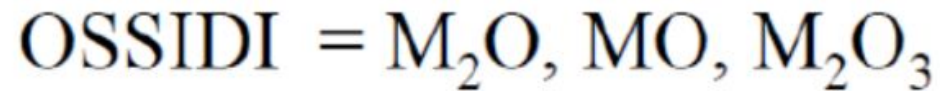


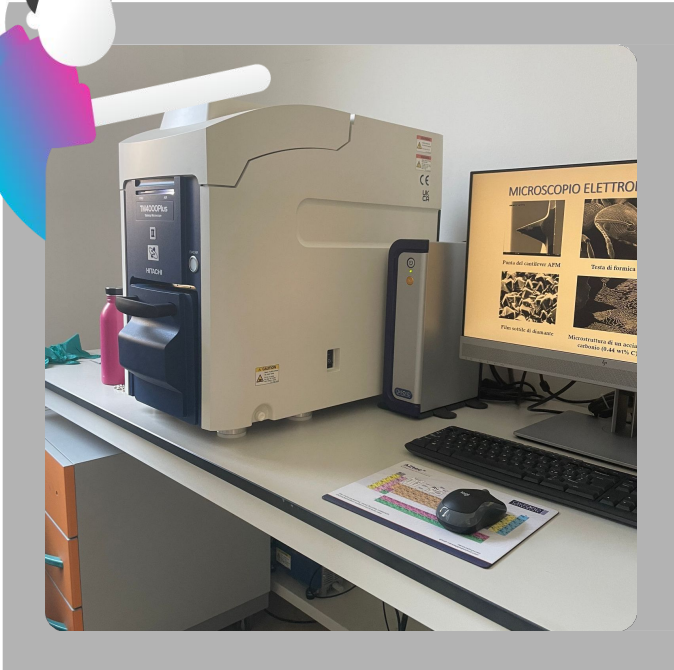
Tabella periodica degli elementi

	IA																VIII B		
1	1 H 1.0079																2 He 4.00260		
2	3 Li 6.940	IIA											III B	IV B	V B	VII B	VIII B	10 Ne 20.17	
3	4 Be 9.02											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	11 Na 22.991	12 Mg 24.305	III A	IVA	VA	VIA	VII A	VIII A		IB	II B	13 Al 26.9815	14 Si 28.0855	15 P 30.9737	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948		
5	19 K 39.100	20 Ca 40.08	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.90	23 V 50.9415	24 Cr 51.996	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.71	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
6	37 Rb 85.48	38 Sr 87.63	39 Y 88.9059	40 Zr 91.22	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc 98.9062	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.866	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30	
7	55 Cs 132.91	56 Ba 137.36	57 La 138.905	72 Hf 178.49	73 Ta 180.947	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	
8	87 Fr 223	88 Ra 226.05	89 Ac (227)																

PIGMENTI BIANCHI	PIGMENTI NERI	PIGMENTI GIALLI	PIGMENTI ROSSI	PIGMENTI BLU	PIGMENTI VERDI	PIGMENTI BRUNI
BIACCA CARBONATO DI PIOMBO - INORGANICO VELENOSO	NERO VITE ORGANICO NATURALE	OCRA GIALLA OSSIDO FERRICO IDRATO - INORG.	OCRE ROSSE OSSIDO FERRICO - INORGANICHE - SANGUIGNA, SINOPIA - DALLA PREISTORIA	BLU COBALTO ALLUMINATO DI COBALTO - ARTIF. STABILE ALLA LUCE	VERDE SMERALDO ACETOARSENITO DI RAME - ARTIF. SOLO X ARTISTI	TERRA DI SIENA OSSIDO IDRATO DI FERRO - INORG. OGGI SINTETICI.
BIANCO DI ZINCO OSSIDO DI ZINCO - INORG. ARTIF. COLORI A OLIO	NERO AVORIO FOSFATO TRICALCICO - INORGAN. ARTIF.	GIALLO DI CADMIO SOLFURO DI CADMIO, ARTIF. NO MISCOLARE CON LA BIANCA	CINABRO SOLFURO DI MERCURIO - INORGA. NO MISCOLABILE CON PIOMBO	BLU DI PRUSSIA FERROCIANURO FERRICO	VERDE OSSIDO DI CROMO OSSIDO CROMICO - INORG.	TERRA D'OMBRA NATURALE OSSIDO FERRICO IDRATO CON SILICIO, ALLUMINIO, BISSIDO DI MANGANESE. (ISOLA DI CIPRO)
BIANCO DI TITANIO BISSIDO DI TITANIO - INORG. ARTIF. MOLTO COPRENTE	NERO FUMO CARBONE - ORGANICO	GIALLO CROMO CROMATO DI PIOMBO INORG. ARTIF.	ROSSO DI CADMIO SOLFOSELENIURO DI CADMIO - ARTIF.	BLU OLTREMARE SILICATO DI ALLUMINIO E SODIO CON POLISOLFURI - OGGI ARTIF. - IN PASSATO DAL LAPISLAZZULI	VERDE COBALTO OSSIDO DI COBALTO E ZINCO - INORG.	
BIANCO DI S.GIOVANNI CARBONATO DI CALCIO - INORGANICO NATURALE. PER GLI AFFRESCHI		GIALLO DI MARTE OSSIDO IDRATO DI FERRO E ALLUMINIO - INORG. ARTIF.	MINIO OSSIDO SALINO DI PIOMBO - INORG. ANTIRUGGINE	AZZURRITE CARBONATO BASICO DI RAME - INORG. ANNERISCE CON LO ZOLFO	TERRA VERDE SILICATO FERROSO E FERRICO, CON SALI DI POTASSIO, MAGNESIO E ALLUMINIO - INORG.	



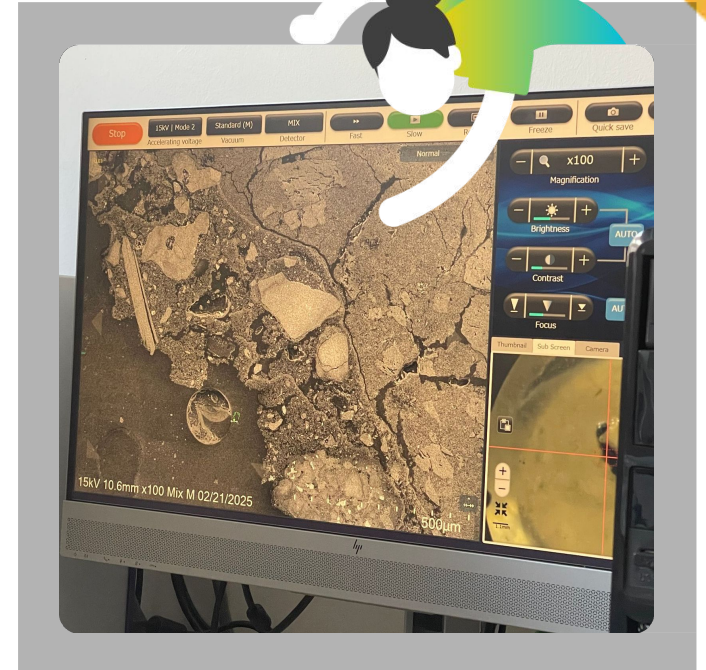
3) Analisi dei campioni con il microscopio elettronico a scansione (SEM)



Microscopio elettronico a scansione



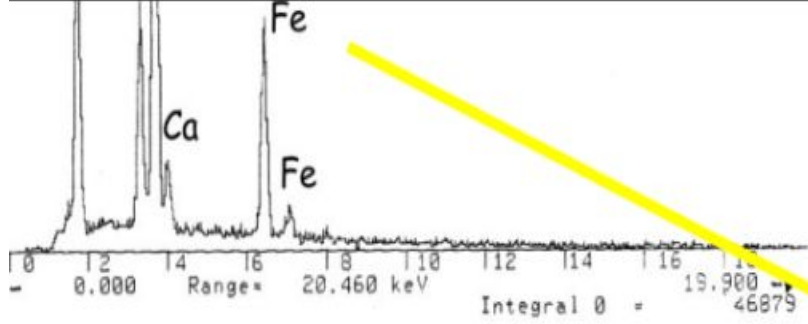
Grafite (frammento della mina di matita)



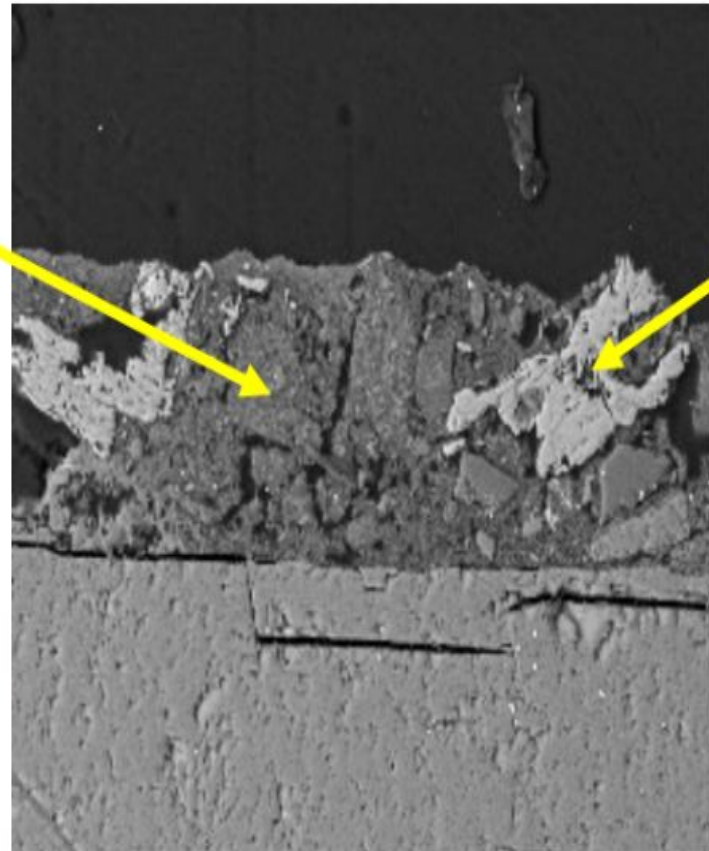
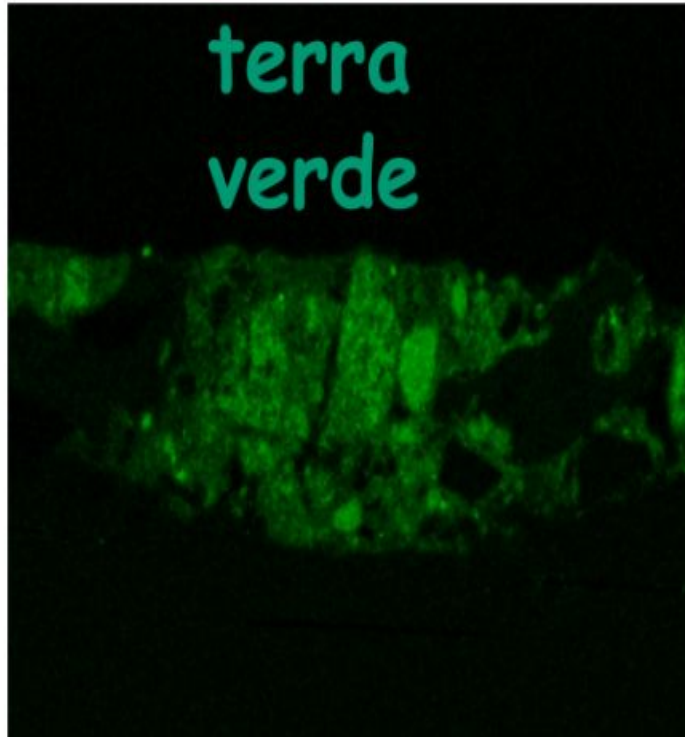
Monitor che mostra la grafite ingrandita

Microscopia elettronica a scansione (SEM)

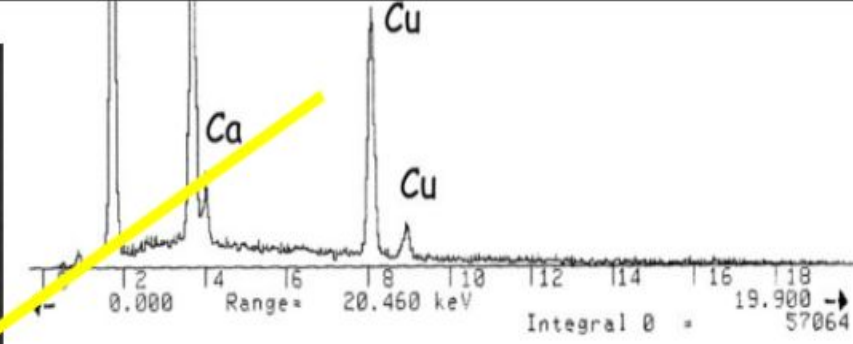
Tecnica estremamente versatile; consente di ottenere importanti informazioni morfologiche e strutturali; fino a 100.000 ingrandimenti!



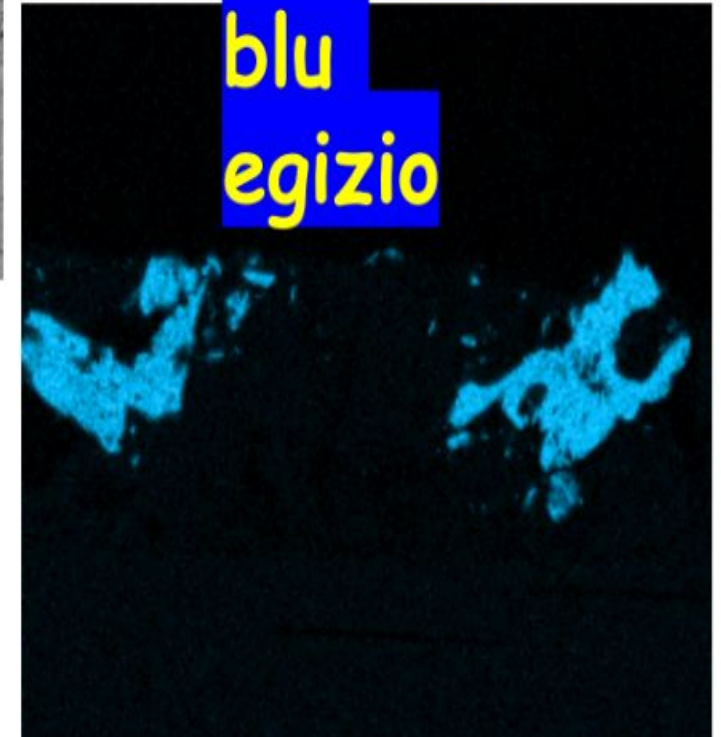
Ferro:
terra
verde

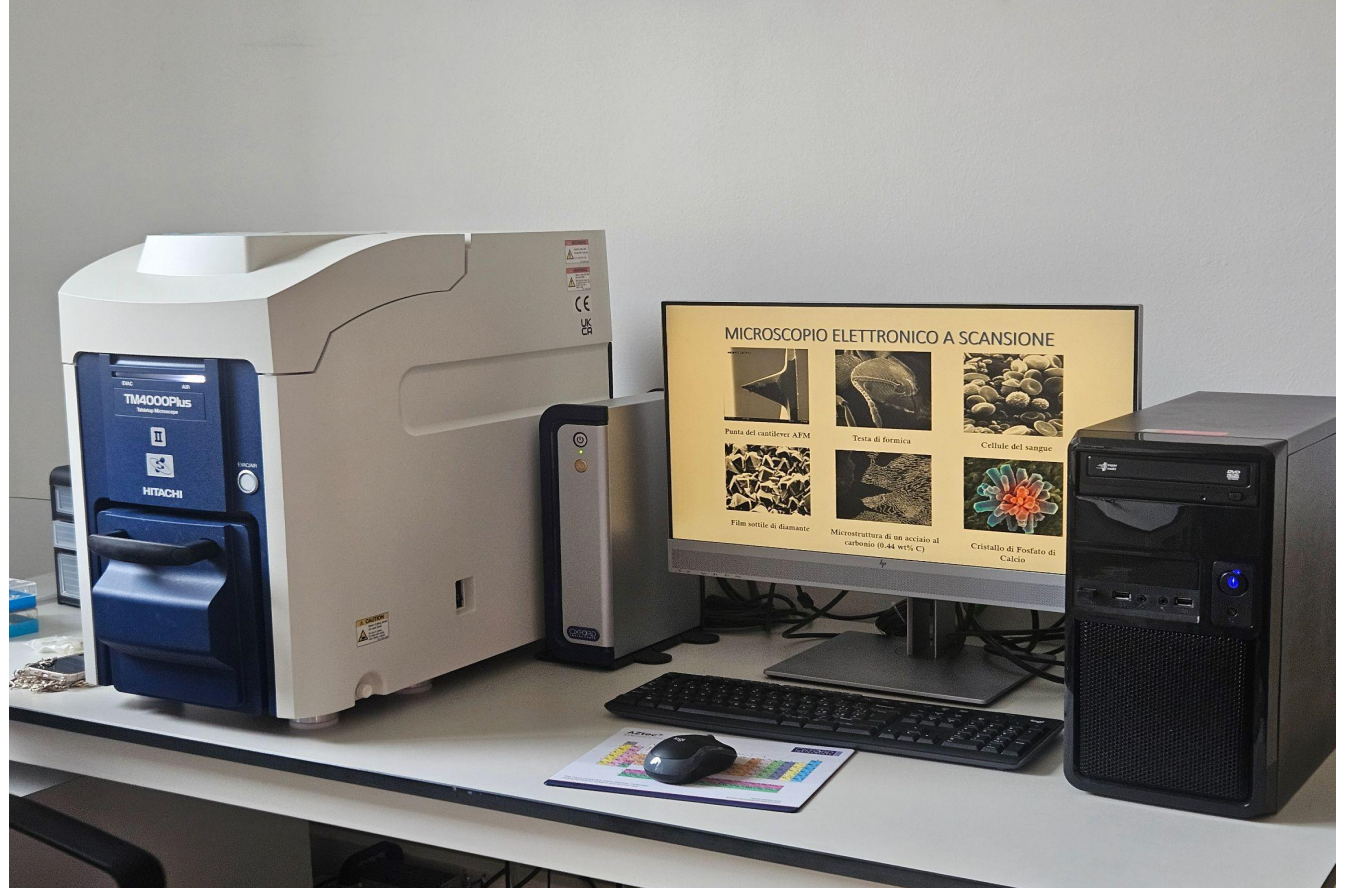


ottenuta con
ingrandimento 650x



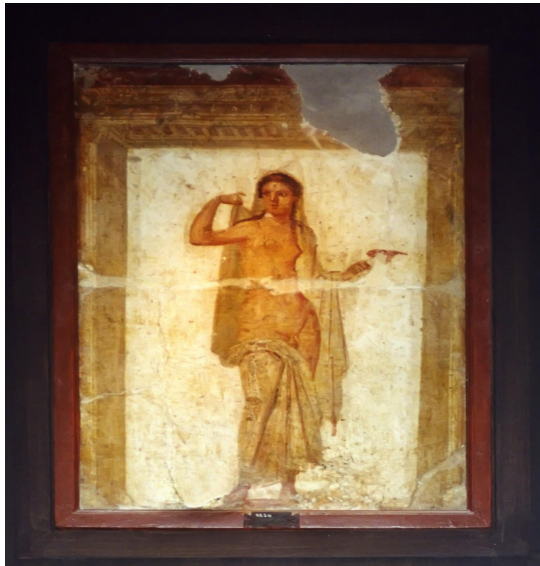
Rame:
blu
egizio







Grazie!



Elio Coco -
3G