

MOLECOLE IN PRIMO PIANO

LA CHIMICA NELLA VITA QUOTIDIANA

8

Direttore responsabile

Luigi CAMPANELLA
Sapienza – Università di Roma

Partner scientifico

Gruppo Senior della Società Chimica Italiana

Comitato editoriale

Franco ALHAIQUE
Sapienza – Università di Roma

Domenico MISITI
Sapienza – Università di Roma

Rosario NICOLETTI
Sapienza – Università di Roma

Raffaele RICCIO
Università degli Studi di Salerno

Gianfranco SCORRANO
Università degli Studi di Padova

Margherita VENTURI
Alma Mater Studiorum – Università di Bologna



Società Chimica Italiana, Gruppo Senior

MOLECOLE IN PRIMO PIANO
LA CHIMICA NELLA VITA QUOTIDIANA



Mi chiedono perché tu sei un chimico e scrivi. Io rispondo: scrivo perché sono un chimico.

Primo LEVI

Molecole in primo piano nasce dalla collaborazione di Aracne con il Gruppo Senior della Società Chimica Italiana per la divulgazione delle scienze chimiche e l'approfondimento del loro impatto sulla società.

Si rivolge a un pubblico relativamente giovane, prevalentemente composto da non-professionisti di scienze chimiche; lettori mossi dalla curiosità e in grado di rendersi conto di quali conoscenze e applicazioni ci siano alla base di eventi e fenomeni che quotidianamente sono sotto i loro occhi.

Le opere ospitate nella collana seguono due linee direttrici diverse ma complementari: da una parte monografie di taglio saggistico e divulgativo; dall'altra curatele composte da brevi articoli che illustrino in maniera accattivante i diversi aspetti dell'influenza della chimica nelle attività sociali e quotidiane.

LA CHIMICA INCONTRA L'ARTE, LA MEDICINA E LO SVILUPPO SOSTENIBILE

A cura del

GRUPPO SENIOR DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

Contributi di

**FRANCO ALHAIQUE, FRANCO CALASCIBETTA, GABRIELE FAVERO, MARGHERITA VENTURI,
ROSARIO NICOLETTI, LUIGI CAMPANELLA, GIUSEPPE B. SUFFRITTI**





aracne



ISBN

979-12-5994-677-5

PRIMA EDIZIONE
ROMA 7 GENNAIO 2022

INDICE

- 9 Editoriale. Chemicovid
di FRANCO ALHAIQUE
- 15 Un tuffo nel blu. Dalla frittata egizia all'Azzurro YInMn
di FRANCO CALASCIBETTA, GABRIELE FAVERO
- 43 Le radiazioni ad alta energia al servizio dei beni culturali
di MARGHERITA VENTURI
- 59 Ambra. L'oro del nord
di ROSARIO NICOLETTI
- 71 Si può rendere la plastica non riciclabile sostenibile per l'ambiente?
di LUIGI CAMPANELLA, GIUSEPPE B. SUFFRITTI
- 87 Estrogeni. Ormoni molto popolari
di ROSARIO NICOLETTI

EDITORIALE

CHIMICOVID

FRANCO ALHAIQUE*

Il modo di dire “lavarsi le mani” dai tempi Ponzio Pilato in poi non gode di buona stampa. Il dizionario italiano di De Mauro così ne chiarisce il significato: “non interessarsi, esimersi da ogni responsabilità al riguardo di qualcosa”, oppure diremmo noi in maniera più sbrigativa: “arrangiate!”

La stessa locuzione da quando è iniziata l’era del Covid è invece diventata un imperativo categorico (... con buona pace di Kant⁽¹⁾): la prima barriera alla diffusione di contagio consiste proprio nel “lavarsi le mani”. Ma veniamo rapidamente al dunque, perché Molecole in Primo Piano non è un manuale di linguistica ma una collana di divulgazione scientifica in ambito chimico, dedicata in particolare ai non addetti ai lavori.

La prima domanda che potrebbe sorgere spontanea è la seguente: può bastare un forte getto d’acqua per spazzare via il Sars-CoV-2? Certamente NO, ci vuole anche un po’ di chimica: è necessaria la presenza di tensioattivi. Questi infatti riescono ad attaccare, solubilizzandolo, il rivestimento esterno del virus che, essendo di natura lipidica, non è solubile in acqua.

* Gruppo Senior Società Chimica Italiana, franco.alhaique@uniroma1.it.

(1) Brevissima nota per chi non ha studiato Kant al liceo. Immanuel Kant nella *Critica della ragion pratica* distingue due tipi di imperativo: quello ipotetico del tipo “se vuoi prevenire il Covid, devi lavarti le mani” e quello categorico “lavati le mani!” punto e basta. Ma questa è solo filosofia spicciola, il discorso è molto più complesso e, sicuramente, non è questa la sede per approfondirlo.

Al termine del trattamento il nostro nemico, ormai denudato, è praticamente inoffensivo.

Anche l'alcol etilico, purché in concentrazione sufficientemente elevata (intorno al 70%) è un buon solvente e può agire con un meccanismo analogo. È per questa ragione che l'alcol è presente nei gel igienizzanti che usiamo di frequente e che troviamo all'entrata di negozi, uffici e scuole. Qui di chimica ce ne è tanta. Per conferire la giusta consistenza, gelatinosa appunto, nel preparato è necessaria la presenza di macromolecole che agiscano da agenti viscosizzanti. Per chi è curioso e mastica un poco di chimica posso qui citare alcuni dei polimeri utilizzati più di frequente per questo scopo (altrimenti si può passare direttamente al paragrafo successivo): carbossipolimetilene (generalmente indicato in etichetta come Carbomer), idrossietilcellulosa (HEC), idrossipropilcellulosa (HPC), idrossipropilmetilcellulosa (HPMC), sodio carbossimetilcellulosa (CMC), derivati del silicone di cui il più usato è quello indicato come PEG-12 dimethicone. Aggiungo che, per ridurre l'effetto disidratante dell'alcol, alla formulazione vengono spesso addizionate piccole quantità di glicerina e/o lanolina. Non mancano infine un conservante (es. alcol benzilico) e un profumo.

Che sia per l'azione del sapone o per quella dell'alcol, abbiamo allontanato il virus dalle nostre mani, ma ci hanno anche insegnato che il Sars-CoV-2 ama librarsi nell'aria viaggiando all'interno delle famigerate "droplets" che le persone contagiate possono diffondere nell'ambiente. Che fare? Ecco, quindi, che abbiamo bisogno delle mascherine, e anche in questo campo la chimica la fa da padrona. Che si tratti di mascherine chirurgiche, FFP2 o FFP3, lo schema base, indipendentemente dalle diverse performances, è sempre simile: 2 o 3 strati di tessuto non tessuto (spesso, con raccapriccio da parte degli Accademici della Crusca, viene usato anche il termine inglese *non woven fabric*) che filtrano l'aria in uscita e in entrata proteggendo dalle minuscole goccioline di liquido, come la saliva, emesse da noi o da chi ci sta vicino. Si tratta di fibre di poliestere o di polipropilene con lunghezze diverse che, invece di essere organizzate in una struttura regolare di trama e di ordito, sono intrecciate in maniera irregolare e casuale (riproviamoci: diciamo *random*) portando ad una capacità filtrante molto più efficiente rispetto a quella di un tessuto "classico". Quindi, per farla breve, anche qui polimeri artificiali.

A questo punto abbiamo le mani belle pulite, ci siamo protetti naso e bocca (stendiamo un velo pietoso su quanto spesso vediamo utilizzare la mascherina in modo improprio), ma chi lavora in reparti Covid deve avere dei dispositivi di protezione individuale molto più performanti. Se all'inizio della pandemia abbiamo visto infermieri che usavano i sacchetti di plastica del supermercato come soprascarpe, oggi per fortuna questo non accade più; ma sempre con materiali polimerici, o usando il termine più corrente "plastica", abbiamo a che fare: i camici, i guanti, gli occhiali, le visiere e gli schermi protettivi sono tutti costituiti da materiali che, pur profondamente diversi da un punto di vista della struttura macromolecolare, sono stati tutti ottenuti attraverso una serie di processi basati sulla chimica dei polimeri. E che dire dei pazienti che vediamo collegati con sonde, cateteri e tubi di tutti i tipi (flessibili, rigidi, corrugati), con in testa il casco per la ventilazione non invasiva forzata o con le sacche per la nutrizione parenterale totale? Sempre tanta plastica, la tanto vituperata plastica senza la quale, tuttavia, molte delle terapie (e non solo quelle) non sarebbero possibili.

Adesso ci starebbe bene un bel pistolotto sul problema dello smaltimento, del riciclo, dell'economia circolare, delle immense isole di plastica galleggianti nell'oceano, ecc. Ma sono argomenti che conosciamo bene e che non vale la pena di tornare ancora una volta a ripetere; questioni già ampiamente trattate, riguardo alle quali altri si sono espressi chiaramente, con molta intuizione premonitrice, con più autorevolezza e competenza di me, mi riferisco al concetto de "i due volti della chimica"⁽²⁾.

Riprendiamo quindi il filo del discorso soffermandoci brevemente sui test per il coronavirus. Che si tratti di test molecolari, antigenici o sierologici, anche qui la chimica, intesa nel senso più ampio del termine, non manca. A seconda dei casi parliamo di analisi del campione del tipo real-time RT-PCR ("Reverse Transcription – Polymerase *Chain Reaction*", che potremmo tradurre: reazione a catena della polimerasi inversa), di tecniche basate sulla presenza di proteine virali in grado di legarsi ad anticorpi, di dosaggio specifico degli anticorpi IgG e IgM prodotti che sfrutta il fenomeno della *chemiluminescen-*

(2) L. CAGLIOTI, *I due volti della chimica. Benefici e rischi*, Prefazione di Primo Levi, Mondadori 1979. La prefazione di Levi è riportata anche nel n° 5 di questa collana: "Una riflessione di Primo Levi sulla chimica di attualità", a cura del Comitato Editoriale, "Molecole in Primo Piano", 5, *Chimica fra storia letteratura ed arte*, pag. 9.

za o ancora di *reazione cromogenica*, cioè quella che porta alla colorazione della strisciolina sottoposta al test. Ma, chissà perché malgrado, come abbiamo appena visto, compaiano sempre i termini “reazione” o il prefisso “chemi-”, tutto ciò che riguarda gli aspetti analitici del virus non viene recepito come chimica (... i chimici non vanno in TV per spiegare come stanno effettivamente le cose).

A questo punto bisogna portare avanti il nostro iter che è partito dalla fase di prevenzione e ora arriva alla fase finale, quella della somministrazione del vaccino. Prima di tutto dobbiamo sottolineare che, fatta eccezione dell’ago, la siringa è tutta di plastica. Dato il suo particolare utilizzo la definizione formale è: siringa atossica ed apirogena in idoneo materiale plastico per uso medicale. Inoltre, la siringa deve essere totalmente priva di lattice per eliminare completamente il rischio di reazioni allergiche, al lattice appunto, ed è totalmente priva di PVC per evitare il rischio di contaminazione da ftalati. Il polipropilene è il polimero più comunemente utilizzato e costituisce quasi tutto il dispositivo. Sulla punta dello stantuffo, per la tenuta del liquido, viene utilizzato un altro polimero più morbido e flessibile che può, ad esempio, essere poliisoprene (di fatto una gomma artificiale); infine c’è ancora una piccolissima quantità (per norma inferiore a 0,25 mg/cm² di superficie interna) di olio di silicone — altra chimica — per facilitare lo scorrimento dello stantuffo.

Prima di terminare non possiamo fare a meno di considerare un ultimo aspetto: quello della formulazione del vaccino che viene somministrato. Così come accade per tutti i medicinali, anche quella preparazione che ci viene iniettata nel braccio contiene una serie di eccipienti, di natura chimica diversa, che rivestono un ruolo molto importante. Affrontiamo ora quest’ultimo argomento prendendo in considerazione il vaccino che viene utilizzato più di frequente, quello indicato come Pfizer–BioNTech Covid–19. Assieme al modulo di consenso, il paziente riceve una nota in cui sono riportate alcune informazioni di base; tra queste si specifica che il vaccino contiene RNA messaggero, che in pratica può essere considerato come l’equivalente del principio attivo di un classico medicinale e che, nel caso specifico, induce la sintesi di anticorpi al virus. Subito dopo viene riportato un elenco di diverse sostanze: oltre all’acqua, si tratta di alcuni sali e di saccarosio che servono ad ottimizzare il pH e a rendere isotonica la soluzione; ma sono altri due i prodotti che

attraggono la nostra attenzione, il colesterolo e un fosfolipide, la 1,2-diste-aroil-sn-glicero-3-fosfocolina (di fatto anche gli estensori del suddetto documento non hanno resistito alla tentazione di scrivere in inglese: *1,2-distearoyl-sn-glycero-3-phosphocoline*). Questi ultimi, insieme ad altri due prodotti indicati come ALC-0315 e ALC-0159 (mi rifiuto di riportare il nome chimico che comunque si può trovare online) formano delle vescicole, denominate nella nota informativa come “liposomi”⁽³⁾, che racchiudono l’RNA e ne facilitano l’ingresso nelle cellule. Non è il caso di raccontare in questa sede la lunga storia dei liposomi iniziata nel 1961, tuttavia posso affermare che sono sempre stati numerosi i chimici che li hanno studiati e ne hanno trovato valide applicazioni, sia in campo biomedico che cosmetico.

Permettetemi ora una brevissima digressione, accompagnata da una puntina di orgoglio e di autocompiacimento (qui andrebbe proprio bene il termine inglese *show off*); infatti, nel mio piccolo anche io, con alcuni colleghi della Sapienza, di Cagliari e della Hebrew University di Gerusalemme, mi sono occupato di vescicole (liposomi, niosomi, etosomi) per il trasporto mirato di farmaci. Chiedo scusa, mi rimetto subito in riga e passo alle conclusioni.

Forse si potrebbe affermare che in questa disanima riguardo al vaccino anticovid sono andato alquanto controcorrente, sottolineando in maniera prevalente gli aspetti positivi della chimica in questo specifico campo; d’altro canto posso anche dire che non condivido affatto l’opinione di coloro che vedono una netta contrapposizione tra “naturale” e “chimico”: troppe volte ci siamo sentiti dire, per esaltare un frutto o un prodotto dell’orto “qui non c’è chimica”: chimica c’è anche lì e pure tanta. Volendo ora concludere e rimanendo nell’ambito dello specifico argomento che abbiamo appena affrontato, potrei parafrasare la frase di una recente pubblicità: «non c’è cura senza ricerca e non c’è ricerca senza... l’apporto del chimico»; tuttavia, come ho detto poco sopra, i chimici non sono invitati in TV e non hanno acquisito a sufficienza la capacità di promuovere e divulgare a livello del grande pubblico le loro attività di ricerca e il loro ruolo fondamentale nello sviluppo della prevenzione e delle terapie innovative. È una questione sulla quale è opportuno riflettere.

(3) Sarebbe scientificamente più corretto usare il termine “nanoparticelle lipidiche”, come riportato in un recente articolo (A. KHURANA *et al.*, *Role of nanotechnology behind the success of mRNA vaccines for COVID-19*, «Nano Today» 38, 101142, 2021), tuttavia la parola “liposoma” è certamente più nota e comprensibile anche per il pubblico dei non addetti ai lavori.

UN TUFFO NEL BLU

DALLA FRITTA EGIZIA ALL'AZZURRO YINMN

FRANCO CALASCIBETTA*, GABRIELE FAVERO**

Introduzione

Il colore blu nelle sue varie tonalità è abbondantemente presente nel mondo intorno a noi. Di questo colore ci appaiono innanzitutto il cielo, il mare e gli altri specchi d'acqua, a causa della diversa diffusione e del diverso assorbimento che le varie componenti della luce solare presentano in funzione della lunghezza d'onda. Nell'arte figurativa il colore blu è quindi indispensabile per la rappresentazione della realtà circostante, a questo va aggiunto il significato simbolico del blu che essendo il colore del cielo e dell'acqua fonte di vita è stato collegato da tutte le culture con l'idea del divino: gli egiziani rappresentavano il dio Amon il creatore di tutte le cose con la pelle e il volto blu, i Maya dipingevano in blu i corpi dei sacrificandi agli dei, il corpo di Krishna la più venerata incarnazione di Visnu ha la pelle blu e blu è anche il manto della Vergine Maria nella iconografia cristiana.

* Prof. a contratto Facoltà di Scienze MFN, Sapienza – Università di Roma, franco.calascibetta@uniroma1.it.

** Dipartimento di Biologia Ambientale, Sapienza – Università di Roma, gabriele.favero@uniroma1.it.

Tuttavia, a differenza di altri colori come il giallo, il rosso, il verde o il marrone per i quali si trovano facilmente materiali comuni come le terre in grado di restituirne diverse tonalità, la natura offre pochi materiali in grado di fornire i pigmenti adatti per riprodurre su una tela o in un affresco il blu. Pochi sono infatti i minerali utilizzabili, a parte alcuni sali di rame o di cobalto, e pochi i vegetali idonei, tra i quali l'*Indigofera tinctoria* e la *Isatis tinctoria*, da cui si estrae il colorante detto indaco. Nel corso dei secoli si è assistito alla messa a punto di procedure empiriche attraverso le quali dai materiali indicati si sono preparati i pigmenti blu. In tempi più vicini a noi, con la nascita della chimica, si è riusciti a sintetizzare nuovi composti in grado di aggiungersi a quelli naturali e di ampliare così il numero di prodotti utilizzabili.

In questo articolo compiremo una veloce carrellata su alcuni pigmenti blu particolarmente interessanti, per evidenziare il ruolo dei chimici nella loro preparazione e nella loro sintesi. Nel trattare le varie sostanze seguiremo per quanto possibile l'ordine cronologico della loro comparsa.

Blu egiziano

Il colorante generalmente conosciuto col nome di 'blu egiziano', può essere considerato tra i primi prodotti artificiali nella storia delle produzioni artigianali. Esso infatti non veniva ricavato direttamente da sostanze naturali, come accadeva per altri pigmenti, bensì da un processo di cottura di alcune componenti. Si riscaldava, a temperature intorno ai 900–1000°C, una miscela di quarzo (oppure silice, o sabbia), carbonato di calcio, carbonato di rame e carbonato di sodio (il cosiddetto *natron*, particolarmente diffuso in Egitto). In questo modo si otteneva un impasto costituito da cristalli di *cuprorivaite* ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), cristalli di quarzo, e vetro. Al termine del processo, si formava un conglomerato solido, una sorta di pasta (definita anche 'fritta') a cui il rame dava il tipico colore blu intenso. Da questa, variamente sminuzzata, si otteneva una polvere che veniva utilizzata come pigmento (Fig. 1), oppure nuovamente impastata come corpo ceramico per la fabbricazione di vasi, piccole statue etc. (Reggiani e al. 2012).

Questo colorante, sviluppato originariamente in Egitto, si diffuse nell'antichità in tutta l'area mediterranea e testimonianze di ciò si trovano in opere sia greche che romane. Analisi spettroscopiche di lastre conservate presso il Museo di Valle Giulia a Roma ne hanno rivelato l'uso anche in ambiente etrusco (Bordignon e al. 2007). Nel *De Architectura* di Vitruvio si trova una descrizione di una possibile procedura di preparazione del pigmento, che in area romana prese il nome di "caeruleum":

Il processo di fabbricazione del "caeruleum" fu inventato ad Alessandria. Sono abbastanza curiosi sia la sua lavorazione, sia gli ingredienti ad essa necessari. Si deve, innanzitutto, macinare della sabbia assieme a fior di nitro, fino ad ottenere una polvere fine come la farina. Ad essa si mescola della grossolana limatura di rame di Cipro, poi si bagna il tutto, perché si amalgami. Maneggiando questa pasta con le mani, se ne formano delle palle che si mettono ad asciugare; una volta asciutte esse vanno poste all'interno di un vaso di terracotta e il vaso stesso nella fornace. A questo punto il rame e la sabbia, arroventandosi per l'intenso calore, si fondono insieme e, mescolando i propri vapori, perdono le loro caratteristiche individuali, dando origine per l'azione del fuoco ad un nuovo composto, che è il "caeruleum".

Anche Plinio, nella *Naturalis historia*, offre una descrizione della fabbricazione del colorante, parlando anche di varianti locali, che includevano negli "ingredienti" la sabbia di Pozzuoli, ricca di calcio. Anche la componente sodica poteva essere agevolmente ritrovata sotto forma di efflorescenze sulle pendici laviche del Vesuvio. Questo permetteva soprattutto in area campana, di avere a disposizione una fonte di blu relativamente a buon mercato, e ciò spiega l'abbondante presenza del pigmento nei dipinti di Pompei ed Ercolano (De Carolis e al. 2012) (Fig. 2).

L'uso del blu egiziano declinò a partire dalla caduta dell'Impero Romano. Tuttavia, studi recenti ne hanno rilevato la presenza in dipinti medievali e rinascimentali; esso era persino ottenuto grattandolo via dai dipinti egizi (Aramini e al. 2013). Alcuni mesi fa, anche nei quotidiani è stata riportata la notizia di un uso di questo pigmento da parte di Raffaello nel *Trionfo di Galatea* a Villa Farnesina a Roma. In questo caso si è ipotizzata una ripresa da parte del pittore urbinato della ricetta per la preparazione del blu egiziano presen-

te nel già citato *De Architectura* di Vitruvio, testo che Raffaello studiò proprio nel periodo di realizzazione del *Trionfo di Galatea* (Alberti e al. 2020) (Fig. 3).

Oltremare naturale

Come ricordato nel paragrafo precedente, dalla caduta dell'Impero Romano, l'uso del blu egiziano praticamente scomparve. Gli artisti che dal XIV secolo in poi utilizzarono il blu nelle loro opere si servirono di un diverso pigmento, l'oltremare naturale.

Questo pigmento deriva da una miscela di minerali chiamata comunemente lapislazzuli. Fondamentalmente si tratta di un calcare mineralizzato contenente grani di un minerale, la lazurite che è il costituente essenziale del pigmento. La lazurite può essere espressa dalla formula $\text{Na}_{8-10}\text{AlSi}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$. Oltre alla lazurite sono presenti calcite (carbonato di calcio cristallino otticamente attivo) e pirite (solfuro di ferro) e possono esserci anche vari altri silicati minerali in proporzioni variabili. Per questo minerale il colore azzurro non dipende da ioni cobalto o rame ma dalla presenza nel reticolo cristallino di ioni polisolfuro (Plesters 1966).

Fin dall'antichità la principale fonte del minerale furono le antiche cave di Badakshan (ora in Afghanistan), da cui il nome "Oltremare" o "Blu ultramarino" perché per arrivare in Europa doveva attraversare il Mediterraneo, il Mare Nostrum. Le cave furono descritte da Marco Polo, che indicò come il minerale venisse utilizzato già ai suoi tempi per l'estrazione di un pigmento blu. Per molti secoli il Badakshan fornì praticamente tutto il lapislazzuli utilizzato in Europa. Il minerale arrivava probabilmente nel nostro continente soprattutto attraverso Venezia, che era il principale porto per il commercio con l'Oriente.

La macinatura e il lavaggio del minerale davano però in genere solo una polvere blu-grigiastra priva di purezza e profondità di colore. Dal XIII secolo cominciarono a utilizzarsi dei metodi di estrazione che negli anni vennero via via perfezionati.

Una delle più dettagliate descrizioni di uno di questi metodi la troviamo nel *Libro dell'Arte* di Cennino Cennini. Il minerale macinato veniva impastato con una miscela di cera fusa e resine. Il tutto era avvolto in un panno,

imbevuto con una soluzione diluita di liscivia (una soluzione di carbonato preparata estraendo ceneri di legno con acqua). Le particelle blu di lazurite venivano lavate via da questo processo e si depositavano sul fondo del vaso. Le particelle blu più grandi e colorate si depositavano per prime ed usualmente si effettuavano almeno tre estrazioni separate, raccogliendo così diversi pigmenti di qualità decrescente.

L'alto costo della materia prima e il lungo e laborioso processo di purificazione rendevano il blu oltremare di buona qualità molto costoso, al punto che nella negoziazione fra artista e committente veniva quotato a parte insieme all'oro. Nelle immagini del XIV, XV e XVI secolo si può spesso vedere che quello di più elevata qualità era riservato alle vesti di Cristo e della Vergine (Fig. 4). A queste motivazioni pratiche se ne aggiungevano altre più spirituali e simboliche. Il blu era il colore celestiale per eccellenza, e denotava umiltà, fede, mansuetudine. Inizialmente nelle pale d'altare e negli affreschi del tardo Medio Evo esso era utilizzato sovente puro ma con l'affermarsi della pittura ad olio gli artisti iniziarono a mescolarlo con altri colori ampliando la gamma cromatica dell'azzurro con effetti di maggiore luminosità (Fig. 5).

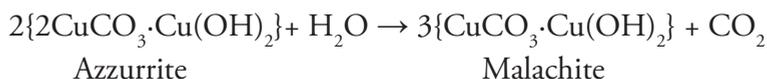
Azzurrite

L'impiego dell'oltremare per molti decenni fu limitato all'Italia, soprattutto per motivi commerciali, in quanto i suoi porti erano i canali tramite i quali il pigmento giungeva in Occidente. Benché esso non fosse infrequente nelle altre nazioni europee, era però usato con più parsimonia. Un'alternativa, sempre abbastanza costosa ma un poco più economica rispetto al blu oltremare, fu, per gli artisti di tutti i paesi, l'uso dell'azzurrite.

L'azzurrite è un pigmento blu naturale noto sin dall'antichità. È un carbonato basico di rame di formula $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. La preparazione avveniva macinando moderatamente il minerale. Infatti, se macinato molto finemente, l'azzurrite perde il suo colore caratteristico e la capacità coprente, producendo una tonalità celeste tendente al verde. Se invece viene macinato in maniera più grossolana, al contrario, produce un colore scuro ma, allo stesso tempo, difficile da stendere.

Chimicamente questo minerale è instabile e molto reattivo, come può vedersi dal degrado subito da molte opere pittoriche in cui esso fu utilizzato.

Infatti, poiché a contatto con la calce o con fonti di calore può facilmente trasformarsi in ossido di rame nero (CuO), rilasciando anidride carbonica, l'azzurrite non è adatta alla tecnica dell'affresco. Tuttavia, a causa del costo del lapislazzuli e della assenza di altre alternative, quando era indispensabile il colore blu, veniva utilizzata in affresco come ritocco a secco vale a dire mescolata con un legante organico, traducendosi in una pellicola superficiale molto più soggetta al degrado e che infatti spesso è andata perduta. Il pigmento inoltre può alterarsi verso il nero anche a contatto con solfuri presenti in altri pigmenti (orpimento, realgar e cadmio), creando solfuri di rame (CuS). Infine, in ambienti umidi può trasformarsi in un altro carbonato basico di rame, la malachite, di colore verde (Dei e al. 1998)(Fig. 6), anche quest'ultima un minerale naturale, cui l'azzurrite in natura si trova spesso associata. Dal punto di vista chimico la reazione è:



Questo spiega come nei secoli successivi l'uso di questo pigmento sia stato ad un certo punto abbandonato, una volta scoperti e sintetizzati pigmenti più economici e più stabili.

Blu Maya

In un'altra parte del mondo, nel centro America, in un periodo che va all'incirca dai primi secoli dopo Cristo fino agli inizi della colonizzazione spagnola, fu utilizzato un pigmento blu che ritroviamo ancor oggi nella decorazione di vasi e statue e nella pittura murale (Fig. 7) lasciateci dalla civiltà Maya. Come hanno mostrato indagini scientifiche (studi di diffrazione, spettroscopie, risonanza magnetica etc.) iniziate a partire dalla seconda metà del XX secolo, questo pigmento, chiamato appunto blu Maya, veniva ottenuto scaldando a temperature intorno ai 150–200 °C un miscuglio delle foglie di piante