

***Universita' Degli Studi Di Roma "La Sapienza"***  
Corso di Laurea Specialistica in  
Scienze Applicate ai Beni Culturali ed alla Diagnostica per la loro Conservazione  
Indirizzo delle metodologie chimiche  
A.A. 2006-2007

Esame di laboratorio di chimica del restauro  
Dr.sa M.P. Sammartino  
Dr. G. Favero  
Dr. G. Visco

***Coloranti Vegetali: Dalla Natura Ai Beni Culturali***  
**Storia, utilizzo, molecole, e riconoscimento**

Studente: Stefania Di Carlo



## INDICE

I.	La percezione dei colori	3
II.	Principi coloranti	3
III.	Coloranti vegetali rossi	5
IV.	Coloranti rossi di origine animale	8
V.	Resine rosse	10
VI.	Coloranti vegetali gialli	11
VII.	Resine gialle	13
VIII.	Coloranti vegetali blu	14
IX.	Coloranti vegetali verdi	16
X.	Altri colori	17
XI.	Coloranti vegetali marroni, arancio e neri	18
XII.	Utilizzo dei colori sulle opere	20
XIII.	Analisi dei coloranti naturali	22
XIV.	Conclusioni	26
	<i>Bibliografia</i>	27

## I. LA PERCEZIONE DEI COLORI

La parte visibile dello spettro che comprende lunghezze d'onda nell'intervallo 380 nm – 760 nm, può essere scomposta per rifrazione attraverso un prisma, in radiazioni colorate corrispondenti ai sette colori dell'iride: violetto, indaco, blu verde, giallo, arancio e rosso, elencati secondo un ordine crescente di energia.

La percezione del colore dipende dalla luce che la materia ritrasmette al nostro occhio. Un corpo apparirà quindi bianco se non assorbirà nessuna lunghezza d'onda e rifletterà completamente la luce incidente; al contrario un corpo apparirà ai nostri occhi nero, perché assorbirà tutte le radiazioni incidenti.

Un corpo apparirà colorato poiché, a causa della sua struttura molecolare, assorbe alcune lunghezze d'onda del visibile, riflettendo invece quelle che determinano il colore che verrà percepito dal nostro occhio.

Con il termine coloranti più in particolare si indicano sostanze in grado di colorare un supporto mediante reazioni chimiche con il supporto stesso ove si fissano allo stato di suddivisione molecolare in fase omogenea.

I coloranti sono stati largamente utilizzati nel campo dei beni culturali, ad esempio sono presenti nei tessuti, nelle pitture (colori e vernici), negli inchiostri e nelle prime fotografie colorate manualmente (vedi pubblicazioni degli archivi di stato. Saggi 74. Chimica e biologia applicata alla conservazione degli archivi, Residori 2002 p.260).

## II. PRINCIPI COLORANTI

Nei coloranti organici e sintetici, esistono delle parti specifiche della molecola nelle quali avviene l'interazione tra le radiazioni elettromagnetiche di una parte dello spettro, corrispondente a 200nm-1100nm e gruppi di atomi altamente insaturi<sup>1</sup> ed alta coniugazione<sup>2</sup>.

I raggruppamenti di atomi che determinano tale fenomeno sono stati definiti nel 1876 da O. With, gruppi **cromofori** (letteralmente centri del colore), ad es. C=C, C=O, NO<sub>2</sub>, N=O, N=N ecc.

Le molecole che contengono uno o più di questi gruppi si definiscono **cromogeni**.

Ciò non significa però, che un cromogeno abbia effetto nello spettro del visibile, e quindi molti appariranno incolore o poco colorati. L'introduzione di gruppi funzionali come NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, OH con caratteristiche leggermente acide o basiche detti **auxocromi** conferiscono alla molecola la proprietà di tingere.

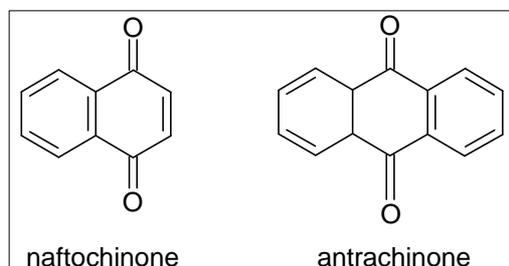
Un esempio: l'anilina<sup>3</sup>, derivato amminico del benzene, è incolore ma se si introduce un cromoforo diazo come N=N, si forma il cromogeno azobenzene, composto colorato ma non colorante; nel caso in cui vengono introdotti gruppi auxocromi NH<sub>2</sub> (gruppo amminico) o OH (gruppo idrossile), si formano specie coloranti come l'amminoazobenzene o l'idrossiazobenzene (fig.1)

I sostituenti che aumentano l'intensità del colore e inducono quindi ad aumentare la capacità di assorbimento selettivo di una lunghezza d'onda dello spettro, determinano l'effetto **ipercromo**; mentre i sostituenti che spostano l'assorbimento della radiazione verso lunghezze d'onda maggiori, determinano l'effetto **batocromo**, ossia un incupimento del colore.



### III. COLORANTI VEGETALI ROSSI

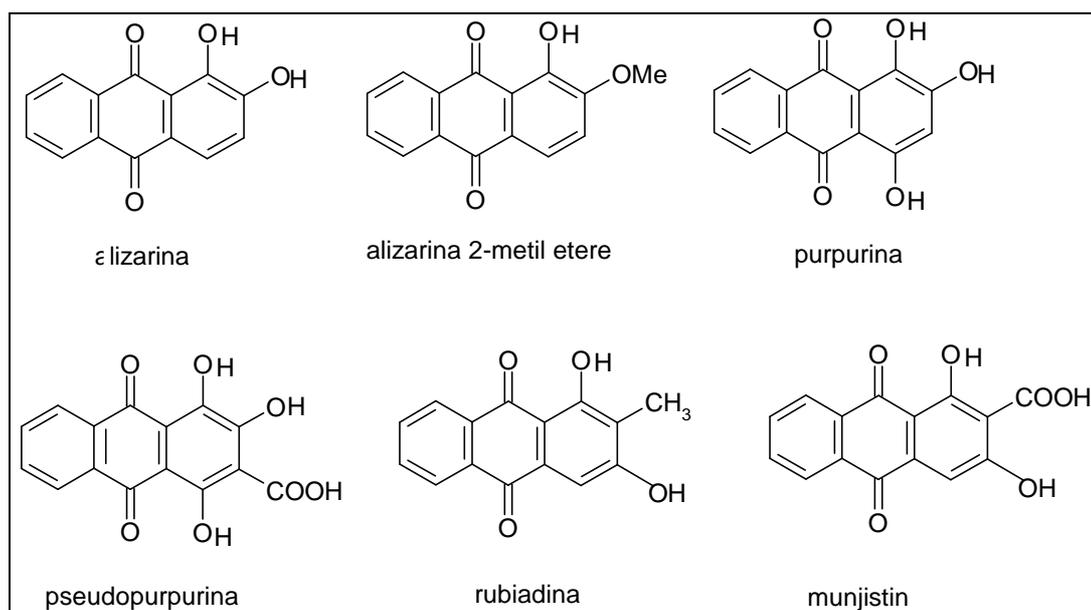
La maggior parte di questi coloranti rossi è costituita da derivati del naftochinone<sup>8</sup> e dell'antrachinone<sup>9</sup> (famiglia dei chinoni<sup>10</sup>).



**Robbia o garanza.** Il colorante più importante ed uno dei più conosciuti ed utilizzati in antichità; preparata a partire dalle radici della pianta *rubia tinctorum* (foto accanto) e da altre piante erbacee appartenenti

alla famiglia delle Rubiaceae. È costituita da più composti tutti derivati dell'antrachinone, le cui percentuali variano da pianta a pianta e dipendono dal tipo di processo messo in atto per estrarre il principio colorante.

I composti principali presenti nella robbia sono l'alizarina, la purpurina, pseudopurpurina, alizarina 2-metil etere, rubiadina e munjistin (Fig. sottostante).



Se vengono utilizzati sali di alluminio come mordente, i primi tre composti daranno delle tinte rosse mentre gli ultimi tre daranno luogo a tinte giallo-arancio; quando come mordente si

utilizzano sali di ferro o sali di alluminio con percentuali di ferro, otteniamo il violetto ed il porpora.

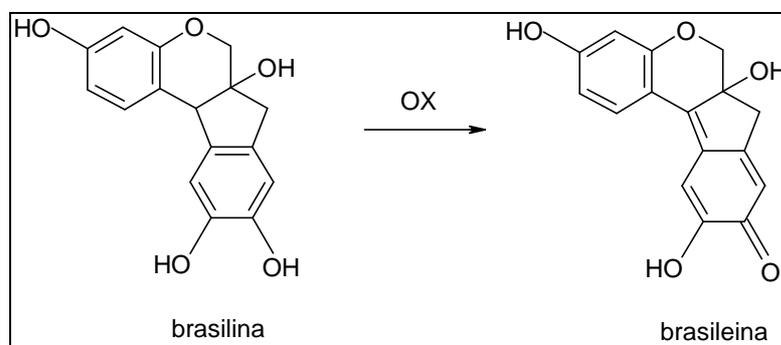
La robbia oltre che per tingere tessuti è il principio colorante di una delle lacche più importanti, **la lacca<sup>11</sup> di robbia** utilizzata sia nella tecnica ad olio che in acquerello; spesso utilizzata combinata con altri rossi ad es. il cinabro (HgS). Il colore che ne deriva è trasparente.

Le lacche di robbia originariamente potrebbero essere state un sottoprodotto dei processi coloranti, estratti dal bagno di tintura. Sconsigliata per l'affresco. Pur essendo un colorante naturale è particolarmente stabile.

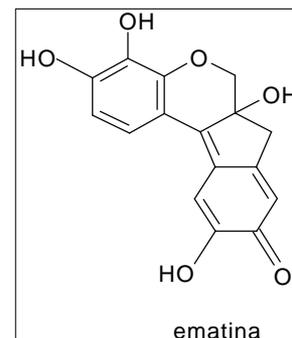
Cenni storici: la specie *Rubia tinctorum* è originaria dell'Europa meridionale, ed è la più conosciuta tra le varie rubiacee. È una sostanza nota fin dall'antichità, i Greci la chiamavano *erythrodanon* ed i romani *rubia*; dopo la caduta dell'Impero Romano non se ne ha più notizia. Plinio nomina la robbia oltre che come colorante per stoffe, anche come colorante in pittura utilizzando come supporto le terre argillose, creta bianca, polvere di ossa di seppia. In Francia si ha notizia di una sua coltivazione nel sec.VI, successivamente Carlo Magno prevede nel suo ordinamento agricolo la coltivazione di questa pianta in tutto l'Impero. Per quanto riguarda l'Italia si hanno notizie sulla sua coltivazione soprattutto in Lombardia, in Romagna e a Siena. In Oriente fino al sec. XVIII era noto un colorante rosso detto turco (richiedeva una complessa preparazione) impiegato per tingere lino e cotone. In Occidente la Robbia si usava invece per tingere fibre di origine animale.

Nel 1868 fu sintetizzato il principio colorante, l'alizarina, e quindi iniziò una sua produzione sintetica con seguente scomparsa delle coltivazioni.

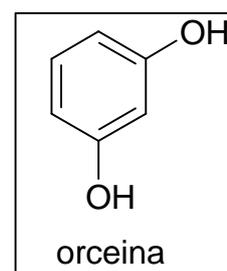
**Rosso di Brasile** (anche noto come Verzino o Braza) si ottiene da diverse Cesalpinacee, conosciuto ancor prima della scoperta del Sud America perché cresceva nel sud-est dell'Asia. È stata importata in Europa nel XIII sec. In Italia si ritrovano notizie nei manuali di tintura successivi al XII secolo. Spesso era miscelato con la robbia o con il chermes. Il principio colorante è costituito dalla brasileina (colorante appartenente al gruppo dei pironi), la quale si forma in seguito ad un processo di autossidazione della brasilina come mostrato in basso. Fu utilizzata in miniatura come lacca. Il suo impiego in pittura fu limitato, mentre fu molto utilizzato come colorante a mordente (con tannino o sommaco e allume se utilizzato su cotone; con allume o cremor di tartaro e zinco sulla lana; la seta non richiedeva mordenzatura). Questo colorante viene citato da Eraclio nel X secolo con il nome di *Brasilium*.



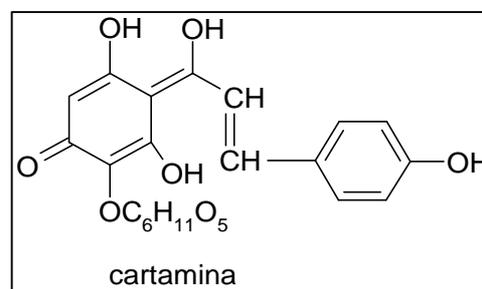
**Rosso di campeggio.** Il relativo principio colorante, ematina, presenta un gruppo idrossilico extra rispetto alla brasileina, ed è estratto da leguminose della specie *Haematoxylon campechianum* presenti nel sud e nel centro America. Questa pianta è originaria della Baia di Campeche nel Messico da cui prende il nome. Il colorante si estrae tritando la corteccia.



**Rosso oricello.** Colorante ottenuto dalla fermentazione dei licheni<sup>12</sup> della specie *Rocella tinctoria*, il cui costituente è l'orceina; noto fin dall'antichità. Citato da Teofrasto (371 a.C.-287 a.C.); si trova citato anche nel *Papyrus Holmiensis*, l'antico ricettario egiziano, che contiene degli accorgimenti per renderlo più resistente alla luce impiegando un decotto di foglie di limone, orzo e cipolle. Anche i Romani conoscevano le sue proprietà tintorie. In Occidente non si hanno più notizie fino al 1330, anno in cui un mercante fiorentino importò il segreto dall'Oriente. È infatti una pianta che veniva utilizzata per tingere pezze di lana, e secondo la tradizione il nome del mercante cambiato in Oricelli poi Rucellai, è appunto una derivazione da Oricello. Fino al XIX secolo lo si ritrova in tutti i ricettari europei nonostante fosse instabile alla luce. Si estrae attraverso la precipitazione con ammoniacca (NH<sub>3</sub>).

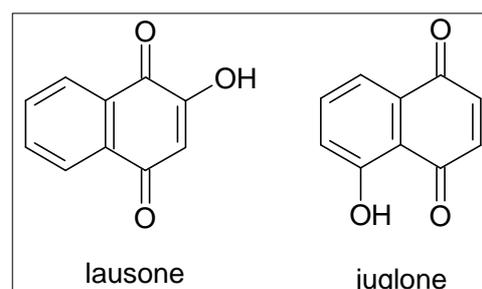


**Cartamo.** È una pianta appartenente alla specie *Carthamus tinctoria*; i petali del fiore sono di colore giallo (il cui colorante non è stato ancora ben identificato) e di colore rosso, in cui è presente la cartamina come principio colorante. Quest'ultimo colorante è difficile da ottenere per questo è molto costoso e produce un colore effimero. La tintura con questa materia ha origini antiche che si collocano in Oriente dove era impiegata per tingere la seta.



Conosciuto anche dagli Arabi e dai Greci ma si hanno notizie sulla sua coltura anche in Italia. Nonostante questo le notizie sul suo impiego in tintoria sono scarse forse perché debole alla luce.

**Hennea.** Il colore rosso-arancio henna deve il suo colore principalmente ai composti lausone e juglone; veniva estratto da piante appartenenti alla specie *Lawsonia alba* originaria dell'Asia, Africa, India ed Iran. Dalle foglie e dai rami essiccati e compressi di colore giallo-verdastro, si ricava un colore rosso-bruno. A volte è stato mescolato con l'indaco. Il colore che si poteva ottenere variava a seconda del maggior impiego di rami (rosso) o foglie (marrone).



Si narra che il profeta islamico Maometto si tingesse la barba con l'henna.

**Tornasole.** È un colorante rosso estratto dal succo di fiori e frutti di una pianta euforbiacea originaria dell'Oriente, appartenente alla specie *Crozophora tinctoria* il cui succo varia dal rosso-bruno (folium) al rosso violaceo (folium purpureum) al viola bluastrò (folium saphireum). Nel medioevo era identificato con il nome di "folium" (dal latino foglia); nel XIV secolo, diviene "torna ad solem". A volte anche l'oricello fermentato in modo particolare veniva detto tornasole.

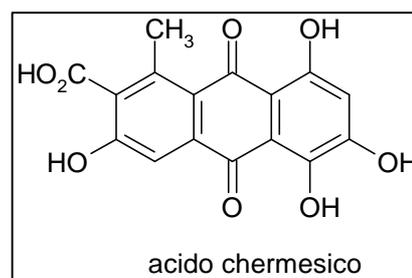
Il tornasole veniva utilizzato per tingere i tessuti e come colore per le miniature. Ne parlano Eraclio nel X secolo e Teofilo nell'XI-XII secolo, che ne dà anche una descrizione accurata sulla sua preparazione e distingue i tre tipi di folium: "vi sono tre specie di folium: il primo rosso, il secondo porpora, il terzo del colore dello zaffiro. Preparatele così: prendete della cenere e passatela attraverso un panno; innaffiandola con acqua fredda formate dei pani, metteteli al fuoco e lasciateli finché imbiancano. Quando avranno dapprima bruciato per molto tempo e poi saranno raffreddati, mettetene una parte in un vaso di argilla bagnandola con urina, e mescolate con legno. Quando avrà fatto un deposito e sarà chiaro, innaffiate il folium rosso e macinatelo un po' su una pietra, aggiungetevi ¼ di calce viva; quando sarà tritato e sufficientemente imbevuto, passatelo attraverso un panno; poi date con pennello uno strato leggero dove vorrete..."

Nel capitolo IX del *De arte illuminandi* del XIV secolo è chiamato per la prima volta "torna ad solem", che si otteneva imbevendo pezzi di tela grossolana nel succo di tornasole ed esponendole poi a vapori ammoniacali, in virtù dei quali assumevano un colore rosso-vinoso.

#### **IV. COLORANTI ROSSI DI ORIGINE ANIMALE**

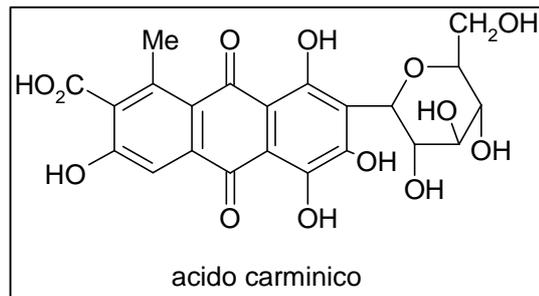
I coloranti rossi di origine animale sono di grande importanza nella storia dei primi tessuti colorati e delle prime lacche. Come nella robbia, questi coloranti sono costituiti da derivati dell'antrachinone e sono utilizzati nella tecnica a mordente, di solito con allume, altre volte con sali di stagno o di ferro. I colori più importanti sono descritti di seguito.

**Kermes** (detto anche: grana, scarlatto veneziano). Colorante rosso ottenuto dalle uova dell'insetto femmina appartenente alla specie *Coccus Illicis* che vive sulla quercia della specie *Quercus coccifera* presente nell'area del Mediterraneo. Le uova costituite da grani rossi, scambiate per molto tempo per bacche vegetali, venivano raccolte, trattate con una soluzione acida (es. aceto) ed essiccate. Il colorante veniva estratto ed il suo componente principale è l'acido chermesico. La prima descrizione dell'insetto risale al sec XVI. Il colore finale delle stoffe variava a seconda del mordente usato ad es. se come mordente viene impiegato l'allume, si otteneva un colore cremisi, se si utilizzava lo stagno, si otteneva il colore scarlatto, se si utilizzava il ferro, si otteneva un colore porpora. Inizialmente utilizzato per sostituire la porpora, poi divenne il colorante principale per tingere la seta; particolare apprezzamento era rivolto ai tessuti tinti a Venezia con lo "scarlatto veneziano" o "rosso grana". Nel sec. XVI venne sostituito dalla cocciniglia.



**Cocciniglia.** È un colorante ottenuto essiccando i corpi delle femmine di alcune specie di coccidi (insetti): *Dactylopius coccus* (cocciniglia americana), che vive sui cactus o sui fichi d'India (*Opuntia coccinellifera*). È un colorante originario del Messico e del Guatemala. Era già utilizzato per tingere dalle popolazioni Incas, Maya e dagli Aztechi. Fin dai tempi più remoti, la cocciniglia è stata usata non solo per colorare le fibre tessili, ma forniva anche i pigmenti agli

acquerellisti e miniaturisti. Gli spagnoli nel 1512, raggiunsero per la prima volta il Messico, impararono ad impiegare la cocciniglia dalle popolazioni locali ed in seguito la importarono in Europa. L'insetto deve il nome alla somiglianza con il tarlo del legno chiamato in spagnolo "cochinilla". In epoche successive inglesi e francesi fecero numerosi tentativi senza esito positivo, per coltivare il cactus sul quale si sviluppa l'insetto in aree come le Canarie e l'India. Nel 1860 la produzione era di 2.9 milioni di Kg di insetti all'anno, ma pian piano è stata sostituita dai coloranti sintetici. Il principale componente è l'acido carminico, chimicamente è un  $\beta$ -glucoside antrachinonico (vedi sopra). Dalla seconda metà del XVII secolo si afferma una sua lacca, lo scarlatto di cocciniglia.



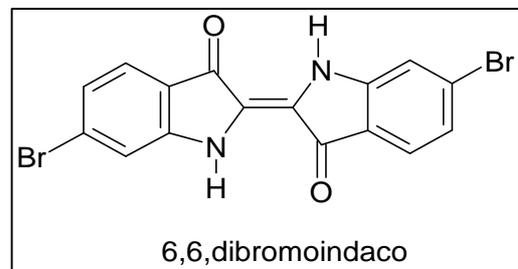
Esistono anche altre specie di coccidi note come cocciniglia polacca appartenente alla specie *Porphyrophora polonica*, sembra essere stata utilizzata estensivamente per colorare la seta nei sec. XV e XVI; la cocciniglia armena appartenente alla specie *Porphyrophora hamelii*; entrambe contengono piccole percentuali di acido chermesico, di conseguenza è difficile fare una distinzione tra le due specie ed anche differenziarle dalla cocciniglia. Queste differenze sembrano emergere utilizzando la cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC<sup>13</sup>).



**Porpora.** Il principio colorante è estratto dai molluschi gasteropodi della specie *Murex brandaris* (famiglia Muricidae). Il secreto ghiandolare è una sostanza vischiosa incolore che esposta all'aria si ossida divenendo prima verde poi porpora. Il colore che si ottiene dipende dalla specie di animale che viene pescata.

La sostanza che determina il colore è il 6,6'-dibromoindaco.

È nota la falsificazione di questo colore ad opera dei Fenici, i quali sovrapponevano



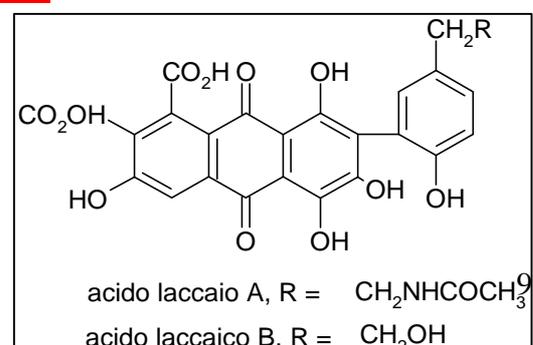
un colore porpora diluito, tinture al kermes, al mirtillo, all'oricello, alla malva ecc.. In pittura utilizzavano la radice di robbia su un supporto di creta o ceramica.

In passato il pigmento era ricavato tritando i molluschi e lasciandoli essiccare al sole per tre giorni. Si procedeva poi a bollire il tutto per 10 giorni in vasi di piombo.

La porpora venne per lo più utilizzata per tingere stoffe e pergamene ed era considerata un bene di lusso, basti pensare che occorrevano 12.000 conchiglie per estrarre circa 2 grammi di colorante. L'industria della porpora terminò in Oriente con la conquista dei Turchi; fu sostituito con il colorante kermes ed oricello. (La foto sopra raffigura un mollusco appartenente alla famiglia dei Muricidae, in particolare la specie *Haustellum brandaris*)

## V. RESINE ROSSE

**Lacca rossa.** Colorante estratto dalla secrezione cereo-resinosa prodotta da alcune specie di coccidi (*Coccus laccae*). Le secrezioni venivano estratte con acqua calda o con una soluzione di carbonato di sodio

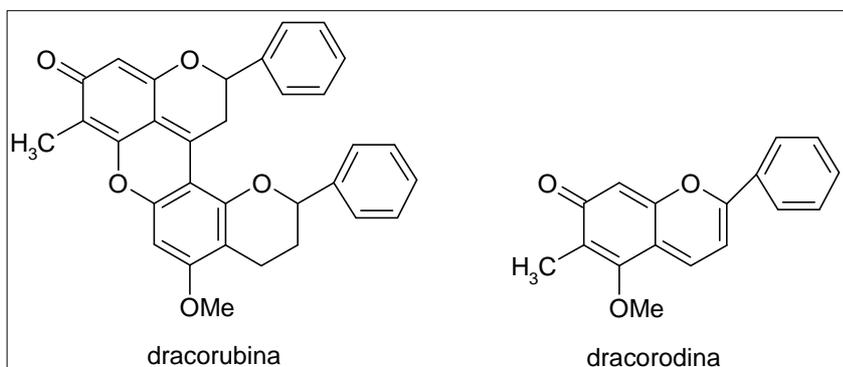


(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). I componenti principali sono l'acido laccaico A e B (vedi fig. accanto). La lacca non era prodotta solo in India ma anche in Cina ed in altre città del sud-est asiatico. Era inoltre conosciuta in Egitto: è stata ritrovata nei tappeti egiziani e persiani dei sec. XV e XVI. In Europa probabilmente cominciò a diffondersi alla fine del XVIII secolo. Il suo utilizzo è stato soppiantato dalla cocciniglia.

**Sangue di drago.** Prodotto resinoso ottenuto dai frutti di varie piante appartenenti alla famiglia delle palme e, in particolare, dalla specie *Calamus draco*, una pianta rampicante della famiglia delle palme. Di colore rosso bruno è stato denominato in età classica *cinnabaris indicus* (a sottolineare, come è confermato da Plinio, la sua provenienza dalle Indie), comportando successivamente una sua errata identificazione con il cinabro (pigmento inorganico HgS). La denominazione corrente trae invece origine da una leggenda, secondo la quale la sostanza si sarebbe generata dal sangue sgorgato nel combattimento tra un elefante e un drago.

Cennino Cennini (fine sec. XIV) lo ricorda come utilizzato essenzialmente nelle miniature, sconsigliando il suo impiego nelle altre tecniche tradizionali ("lascialo pur star e non te ne curar troppo, chè non è di condizioni da farti molto onore"). Vista la sua rarità è stato falsificato fin dall'antichità, come segnalato dallo stesso Plinio (I sec. d. C.) ed ulteriori notizie sono riportate anche negli scritti di Heraclius (X-XIII sec.). Il tipo che probabilmente cominciò ad essere utilizzato in Europa derivava da alberi della specie *Dracaena draco*, che crescono nelle isole dell'Atlantico. L'altra varietà è quella che proviene dalle specie *Daemonorops*, del sud-est asiatico. I composti colorati includono: dracorodina e dracorubina (fig. sottostante).

Già anticamente veniva falsificato con sangue di bue, sorbo secco (pianta della famiglia delle Rosacee avente frutti commestibili) o matton pesto. Solubile in alcol etilico.



## VI. I COLORANTI VEGETALI GIALLI

Questi coloranti sono costituiti soprattutto da flavonoidi<sup>14</sup> che sono ampiamente distribuiti nel mondo vegetale. La scelta delle piante da utilizzare dipendeva dalla disponibilità locale. Ciò non significa che tutti meritano di essere considerati come colori perché non sono ugualmente stabili alla luce.



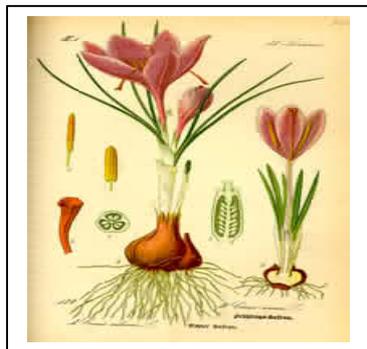
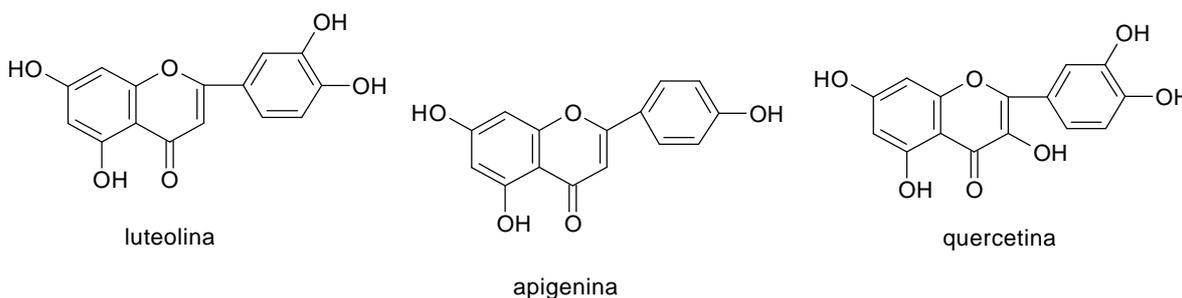
**Erba guada.** Appartiene alla famiglia delle Resedaceae che cresce come erba spontanea in tutta Europa, Cina mentre in India viene coltivata. Nei fiori disposti a spiga, di colore giallo-verdastro, è presente la luteolina come principio colorante, insieme all'apigenina, entrambi come glicosidi<sup>15</sup>. Veniva utilizzata per mordente (allume o cremor tartaro) su

lana e seta. È uno dei coloranti gialli europei ed il più usato fino alla fine del sec. XVIII. Conosciuta fin dall'antichità, ne parlano Vitruvio, Heraclius; si ottiene un colore solido e brillante.

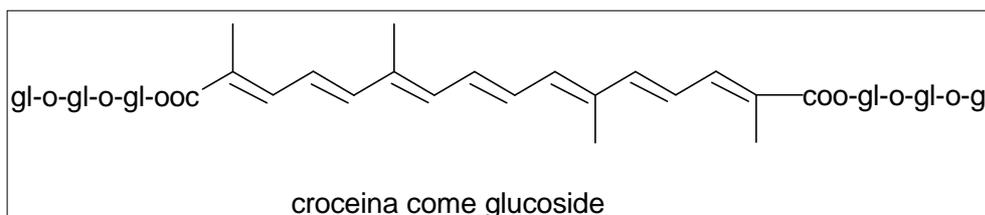
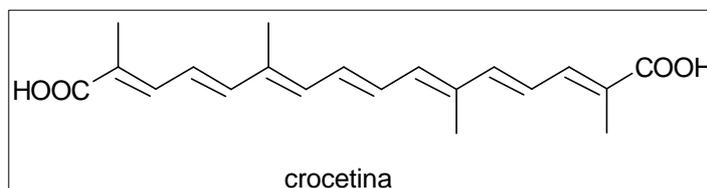
In miniatura è stata impiegata precipitando l'estratto con allume ed eventualmente incorporandolo con polvere di marmo (giallo – verdastro).

Per tingere i tessuti europei ed i tappeti in Anatolia veniva utilizzata la specie *Reseda luteola*; dopo la scoperta dell'America fu in parte sostituita dal sommacco (vedi marroni) ed alla fine del sec. XVIII era utilizzato il quercitrone<sup>16</sup>. Il quercitrone si rinviene all'interno della corteccia della quercia appartenente alla specie *Quercus tinctoria* che cresce nel centro e sud degli Stati Uniti. La quercitina è il colorante giallo che si riscontra in una gran quantità di piante sia sola che con altri composti; è presente principalmente come glucoside, la quercitrina.

Fino alla comparsa dei coloranti sintetici l'erba guada è stata considerata il giallo più resistente.



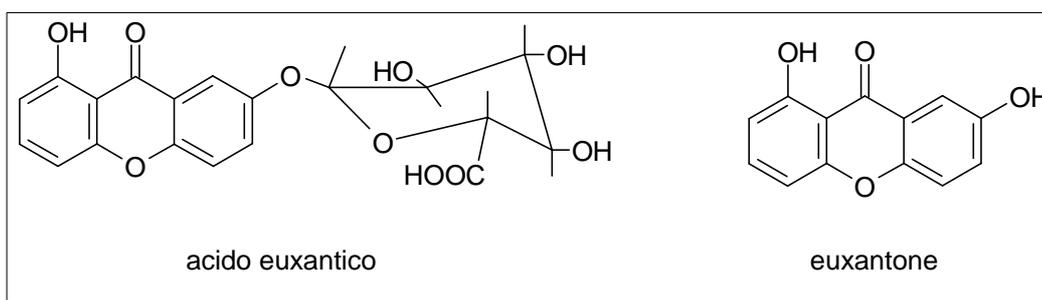
**Zafferano.** La sostanza colorante viene estratta dagli stigmi (parte apicale del pistillo), del fiore *Crocus sativus* (famiglia Iridaceae) che si presentano di colore rosso. Nello zafferano è presente la crocetina (carotenoide acido), come acido libero e la croceina come glucoside. Per procedere alla coloritura la stoffa veniva bollita nella soluzione contenente il colorante. Lo zafferano potrebbe essere utilizzato sia come colorante diretto, sia a mordente: se è presente stagno si ottiene un giallo opaco; se è presente allume si ottiene arancio opaco. Viene utilizzato soprattutto per le miniature perché poco stabile alla luce. Solubile in acqua.



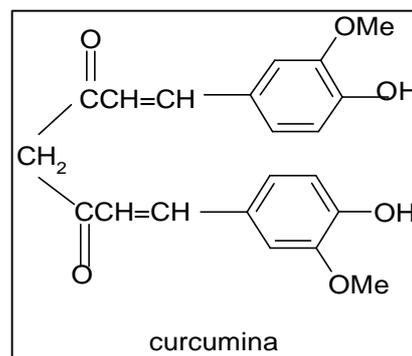
Nell'antichità veniva usato come colorante per abiti (assiri, irlandesi), calzature (babilonesi, persiani) e bende per la mummificazione (egizi). Anche i romani utilizzavano lo zafferano come

colorante per i veli delle spose. Nelle miniature spesso sostituiva l'oro. Lo zafferano inoltre veniva utilizzato anche come cosmetico (Cleopatra), per tingere pelle, capelli, unghie e labbra.

**Giallo Indiano.** La sua preparazione avveniva utilizzando l'urina delle mucche nutrite con una dieta ricca di mango. Il principio colorante costituito da sali di calcio o magnesio di un antrachinone, l'acido euxantico. Questo è un glucoside del pigmento del mango, euxantone, che viene metabolizzato dalla mucca attraverso l'ossidazione del residuo del glucosio ad acido glucuronico il quale forma il sale. Si suppone che il suo impiego nelle miniature indiane, abbia inizio dopo il XV secolo e che fosse utilizzato in Europa dagli acquerellisti e nelle pitture ad olio nel sec. XVIII.

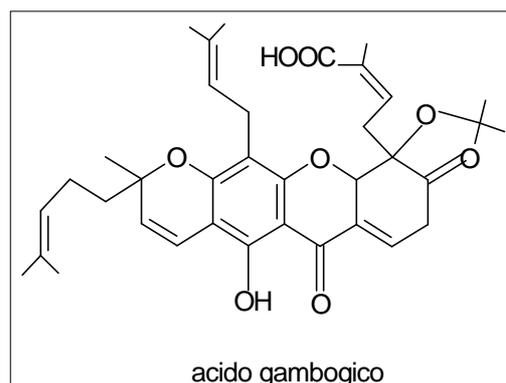


**Curcuma** (detta anche Terramerita, zafferano degli indiani). Pianta rampicante della famiglia delle Zinziberacee (specie *Curcuma longa*), originaria dell'India ma cresce anche in Asia, Madagascar, Cina, il cui rizoma<sup>17</sup> contiene un principio colorante non molto stabile alla luce, la curcumina che in ambiente alcalino appare di colore rosso - bruno. L'estrazione avviene in acqua calda e il colorante può essere utilizzato sia per tintura diretta che a mordente. La curcuma è stata utilizzata per lo più nelle miniature, per le velature nella pittura ad olio e per tingere stoffe soprattutto indiane. L'identificazione della curcumina (insolubile in acqua) si basa sul comportamento in ambiente acido: il colore della soluzione in etanolo deve essere gialla e virare al rosso per aggiunta di acido solforico.



## **VII. RESINE GIALLE**

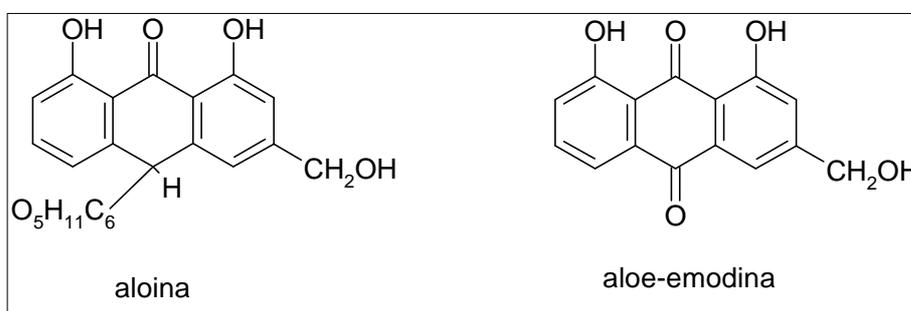
**Gomma gutta.** Si tratta di un essudato resinoso che proviene da corteccia incisa di piante tropicali appartenenti al genere *Garcinia*, specie *Garcinia hanburyi*. È costituita per il 73% di resina solubile in acetone, la percentuale restante è costituita da gomma polisaccaridica che può essere utilizzata direttamente come acquerello per dipingere ma anche nei dipinti ad olio e per le velature. Questo colorante è stato importato dall'Inghilterra nel XVII secolo. Dal XVI al XIX secolo fu ampiamente utilizzata dai pittori



fiamminghi. Il principale composto colorante isolato come sale è l'acido gambogico. Il colore che si ottiene è giallo oro intenso. Parzialmente solubile in alcol ed etere. Il suo utilizzo fu abbandonato per gli alti costi di produzione.

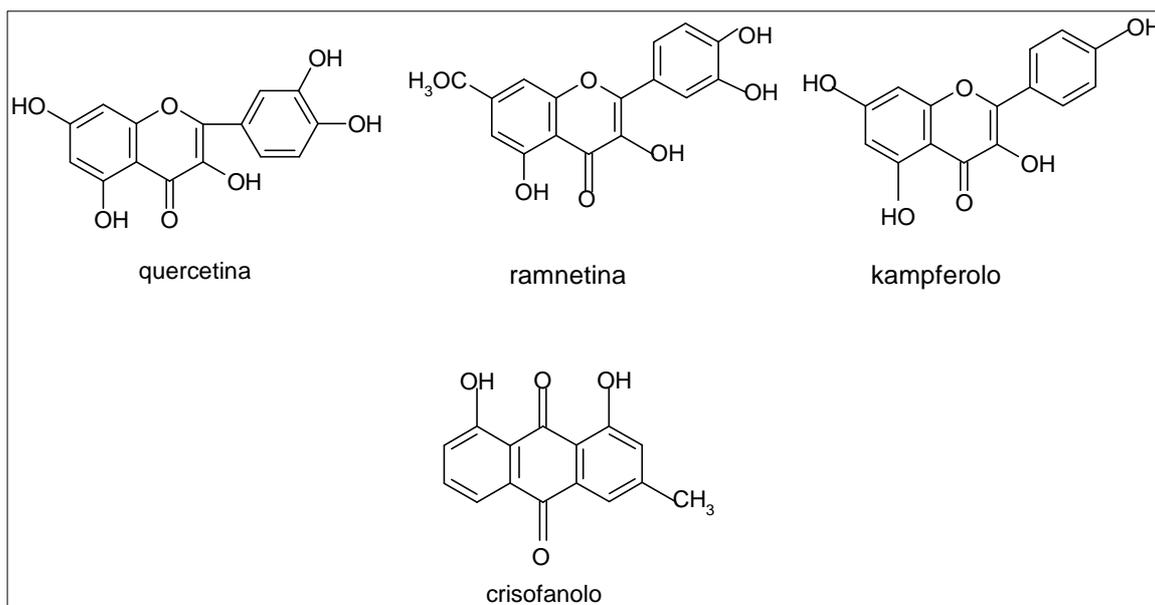
**Aloe.** dalle incisioni praticate sulle foglie di varie specie di aloe si ricava un succo che viene condensato per riscaldamento e poi indurito. Si ottiene una massa di colore variabile giallo arancio, verdastro, talvolta nerastro. Le specie più utilizzate sono *Aloa vera* (India), *Aloa ferox* e *Aloa perryi* (Sud – est Africa). L'aloè era molto utilizzata dai pittori del XVI secolo per effettuare velature o patine dorate. Questo colorante è stato citato positivamente anche da Leonardo. Nel 1900 l'aloè si usava anche come colorante a mordente per tingere tessuti, ottenendo diversi colori a seconda del mordente utilizzato.

Il componente principale presente per oltre il 25%, è l'aloina, un C-glucoside dell'emodina, presente in minore quantità. L'aloina è anche detta barbaloina perché contenuta nell'*Aloa barbadensis*.



**Grani di spincervino.** La sostanza colorante appare di colore giallo-verdastro e veniva estratta per spremitura delle bacche acerbe della specie *Rhamnus catartica* (famiglia Rhamnaceae). Il succo ottenuto veniva bollito a lungo con acqua fino a farla evaporare. Viene usata per tingere lana mordenzata o per preparare lacche con  $Al_2O_3$ .

Le seguenti sostanze sono presenti nel genere *Rhamnus*.

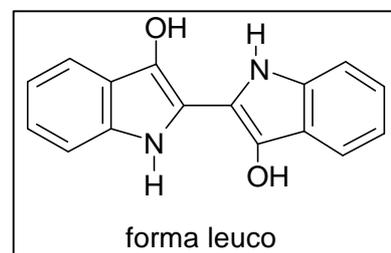


## VIII. COLORANTI VEGETALI BLU

**Guado.** È una pianta appartenente alla specie *Isatis tinctoria* che cresce in Europa, e in Anatolia come pianta incolta. Le foglie contengono lo stesso principio colorante dell'indaco ma in percentuale minore insieme ad altre impurità. La sua applicazione richiedeva una precedente fermentazione in tino che serviva a rendere solubile, in seguito ad una riduzione, il principio colorante. Da alcuni reperti di tessuti di lino e di canapa colorati in blu e risalenti al Neolitico è emerso che il colorante utilizzato era proprio il guado. Plinio inoltre riporta che gli antichi britanni usavano questa pianta per dipingere i loro corpi in modo da spaventare il nemico. In Europa per tingere di blu si usava questo colorante fino a che Marco Polo non importò la ricetta dall'Oriente per tingere con la polvere indigofera. Fu sostituito poi dall'indaco da cui si otteneva un colore brillante.



**Indaco.** Il colore è ottenuto a partire dalla sostanza azzurrina (indacano) che si estraeva macinando le foglie soprattutto di piante indiane appartenenti alla specie *Indigofera tinctoria*; Le foglie seccate e macinate erano aggiunte al latte di calce o ad altri alcali. Con la poltiglia formata si formavano dei panetti che venivano essiccati. Un'altra specie che contiene indigotina è la *Polygonum tinctoria* (Giappone e Corea). Per tingere con l'indaco è necessario prima ridurlo in una forma incolore intermedia, detta leuco (vedi fig. sopra); questo intermedio è assorbito sulle fibre tessili e l'indicotina insolubile si forma per seguente ossidazione delle stoffe, con l'ossigeno atmosferico. L'indaco era utilizzato per tingere per lo più la seta. Le specie da cui si estrae l'indaco sono circa 50.



Da fonti antiche sappiamo che trovava impiego nella pittura e nella cosmesi ma in tintura era preferito di gran lunga il guado. Solo nel sec. XVI troviamo riferimenti all'utilizzo dell'indaco a Venezia dove si diffuse rapidamente. È solubile in acido acetico e cloroformio.

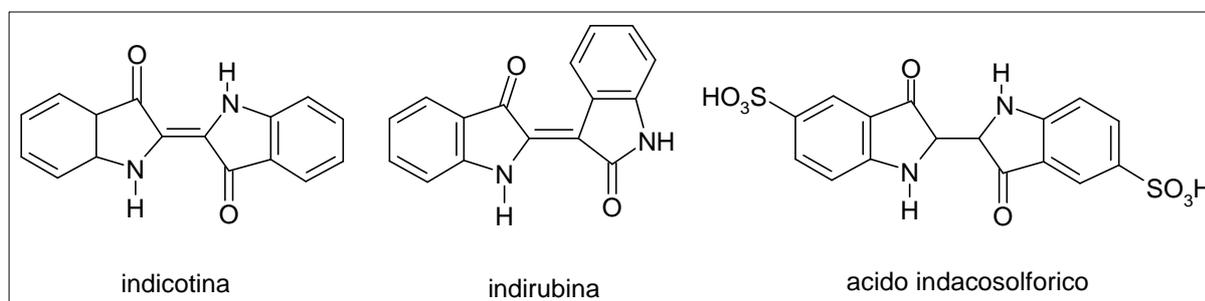
L'indaco è uno dei coloranti più antichi conosciuti in Egitto; sono state scoperte delle mummie avvolte con teli di lino risalenti al a.C.. È stato citato da Plinio (I sec. d.C), da Cennino Cennini (XIV secolo). L'indaco è un colore blu intenso simile al blu di Prussia semitrasparente e con un buon potere coprente ma non risulta essere molto stabile alla luce.

Oggigiorno nelle regioni del Sahel della Mauritania, l'indaco è ancora un simbolo di prestigio: la tunica dei Tuareg è difatti tinta con indaco. I mauritani usano spalmarsi tale sostanza sul corpo nelle zone scoperte per proteggersi dal sole.

Il pigmento noto come **blu di maya**, scoperto negli anni '30 nelle pitture dello Yucatan sembrerebbe costituito di una piccola parte di indaco assorbito su argilla (attapulgitte).

Ad oggi sono note diverse modificazioni della molecola di indaco ad es. il pigmento indirubina si ritrova insieme ad esso nelle piante.

Un colorante semi sintetico, l'acido indacosolforico, è ottenuto trattando l'indaco con acido solforico; sembra che sia stato impiegato in Germania nel sec. XVI. Questo colorante è un turchese chiaro.



**Mirtillo.** Dal succo delle bacche di mirtillo si otteneva un colorante azzurro o grigio-azzurro.

**Fiordaliso.** Dai fiori si estraeva una sostanza per tintoria e colori ad acquerello.

**Campeggio.** Dal legno di campeggio si può estrarre oltre ad un colorante rosso anche una lacca azzurra.

**Aloe.** Su seta mordenzata con cloruro di stagno e cremore tartaro, i coloranti dell'aloë tingono in azzurro.

**Fiorcappuccio.** Colorante blu estratto dai fiori ricchi di delphinidina (flavonoide).

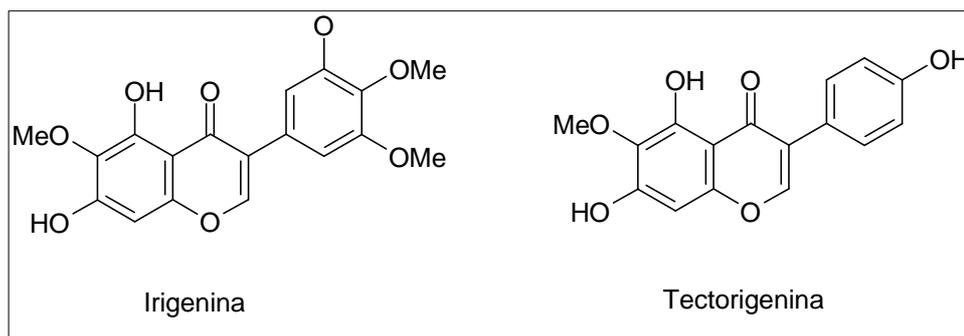
**Genipa americana.** Il succo incolore si estrae dai rami e dai frutti acerbi che per ossidazione tingono di blu.

## IX. COLORANTI VEGETALI VERDI

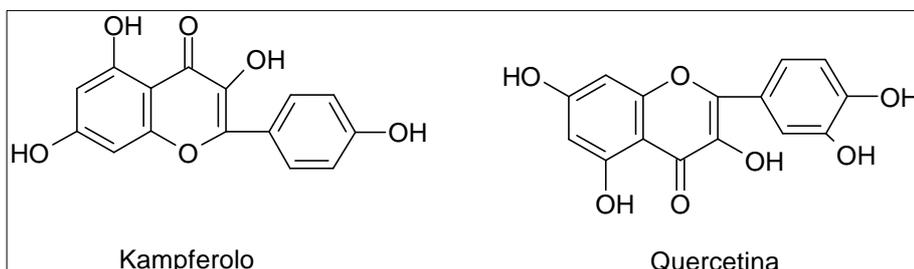
Importanti soprattutto per la tintura di stoffe e in miniatura. Spesso il succo veniva assorbito su pezze di lino bianco, trattato con allume che veniva recuperato mettendo le pezze in acqua. Come piante venivano impiegate soprattutto:

**Spincervino.** I frutti maturi di colore nero o violetto-nerastro di piante appartenenti alla famiglia delle Rhamnaceae, (*Rhamnus catharticus*) venivano schiacciati, esposti al sole in un vaso in modo da separare il succo. Questo veniva fatto assorbire su allume. Altri metodi consistevano nel mescolarli con verderame e farli bollire o trattandoli con aceto. Vi si poteva aggiungere anche l'indaco. (Per i componenti vedi gialli). Utilizzato dal Medioevo al sec. XIX nella tintura tessile e in miniatura. Ricette per la sua preparazione si ritrovano nel De Arte illuminandi (XIV secolo). Il colore varia da giallo a verde a seconda del grado di maturazione delle bacche.

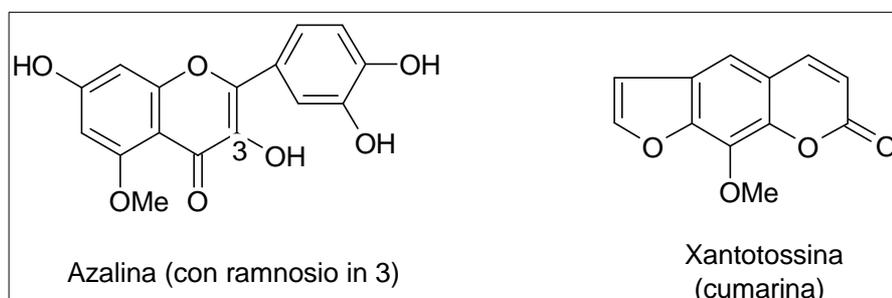
**Gigli azzurrini, Iris.** (*Iris germanica*, *Iris Fiorentina*). Utilizzati soprattutto in miniatura tra i secoli XIV e XV. Il colorante si estraeva dai fiori; i componenti sono mostrati sotto. In questi fiori sono presenti oltre agli isoflavoni (fig. sottostante) anche le antocianidine mentre in alcune specie di iris si trova anche la visaxantia, un colorante del tipo del  $\beta$ -carotene. La ricetta per la preparazione è scritta nel "De arte illuminandi"; anche Heraclius la cita per ombreggiare il verderame e lo chiamava "suecus gladioli"



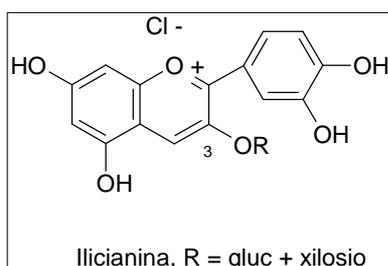
**Prugnoles.** Dai frutti della specie *Prunus spinosa*. Il succo veniva estratto per ottenere coloranti per miniature. I componenti sono il kampferolo e la quercetina, due flavonoli.



**Erba morella.** Utilizzata soprattutto per le miniature. I principi coloranti sono elencati di seguito.



**Agrifoglio.** (Alloro spinoso, Pungitopo maggiore). Il colorante si estrae dalla corteccia dell'agrifoglio, un piccolo albero sempreverde della famiglia Aquifoliacee che presenta foglie lucide, dentate e spinose. Il principio colorante è costituito dall'ilicianina.



## X. ALTRI COLORI

Alcuni colori come il verde, erano spesso ottenuti impiegando lacche combinate tra loro. Il verde è formato ad es. da indaco (a volte anche l'acido indacosolforico) e con un colorante giallo. Altre preparazioni consistono ad es. nelle stampe giapponesi, nel sovrapporre la gomma gutta sull'indaco o sul blu di Prussia ( $KFe(Fe(CN)_6)$ ). In Europa in special modo in Germania nelle pitture ad olio del XVII secolo (lacca gialla sopra una preparazione blu).

Recentemente è stato condotto un lavoro per identificare i coloranti verdi su lavori di intarsio. È stato analizzato un campione di un mobile datato 1779, il quale includeva un pezzo di legno colorato con acido indacosolforico; altri campioni di lavorazioni ad intarsio del XVI secolo analizzati con HPLC combinato e non con la spettroscopia visibile o ultravioletta, mostrano che contengono un composto iniziale non identificato. Applicando altre metodologie di indagine es. spettrometria di massa si è risaliti al composto xilindeina, un pigmento prodotto da muffe del genere *Chlorospienium* che potrebbero infestare in determinate condizioni il legno. Il pigmento da solo è stato isolato da questi materiali più di cento anni fa. Quindi sembrerebbe che i legni colorati di verde siano stati utilizzati per molti secoli. Il pioppo infestato da tali muffe, è stato utilizzato in Italia e potrebbe essere stato esportato anche all'estero.

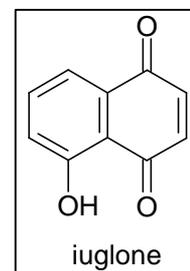
Altri pigmenti verdi consistono di sali di rame delle resine acide diterpenoidiche. Accade frequentemente nelle prime pitture italiane che questi coloranti sbiadiscono dando un colore marrone, altre volte il colore è ben conservato. Questo fenomeno è attribuito allo scurimento dato dalla resina contenuta o ipotesi più plausibile, da formazione di composti di rame marroni, come gli ossidi.

Altre tonalità possono essere ottenuti dalla combinazione dei seguenti colori:

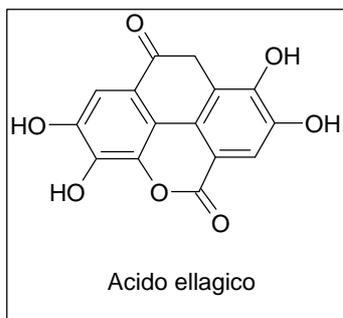
- il giallo con il rosso, per dare un colore arancio (per es. nelle coperte Turche)
- rosso e blu per dare un color porpora (piuttosto raro, perché la porpora può essere ottenuta direttamente dalla robbia e da altri coloranti trattati con mordenti).

## XI. COLORANTI VEGETALI MARRONI, ARANCIO E NERI

I coloranti marroni disponibili sono piuttosto pochi. Uno di questi è stato isolato la prima volta dal guscio delle noci della specie *Juglans regia*. Esso è presente nel guscio sotto forma idrochinonica incolore (1,4,5-idrossinaftalene), ma viene ossidato all'aria a chinone e in questa forma macchia la pelle di marrone.



**Altri coloranti marroni** derivano dai tannini, che soli possono dare un colore marrone, e se combinati con ferro possono dare marroni più scuri; questi sono stati utilizzati per la preparazione di inchiostri ferrogallici molto utilizzati in miniatura. Le lane tinte con coloranti neri contenenti ferro e tannini, si sgretolano, così come alcuni tessuti, tappeti e alcune lettere scritte con inchiostri ferrogallici utilizzati su pergamena e carta<sup>18</sup>.



I tannini vegetali sono stati definiti come composti polifenolici ad alto peso molecolare (mw 500-3000) e si dividono in

- 1) tannini idrolizzabili e
- 2) tannini condensati.

I tannini idrolizzabili si dividono a loro volta come segue.

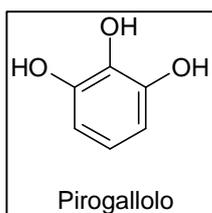
A) Gallotannini, formati da acido gallico e glucosio. Ad es. il gallotannato cinese, miscela di esteri dell'acido gallico.

B) Ellagitannini che per idrolisi formano una minima parte di acido gallico e per lo più acido ellagico, acidi di altra natura e glucosio. L'acido ellagico presente nei tannini è in realtà presente come diestere con il glucosio.

TANNINI	FONTE
Tannino cinese	Galle della specie <i>Rhus semiolata</i>
Tannino turco	Galle della specie <i>quercus infectoria</i>
Tannino sommaco	Derivati della specie <i>Rhus coriaria</i> e <i>R. typhina</i>
Mirobalani	Frutti della specie <i>Terminalia chebula</i>
Vallonea	Ghianda della specie <i>Quercus valonea</i>
Castagno	Legno della specie <i>Castanea sativa</i>
Ghiande	Frutti della specie <i>Quercus pedunculata</i>
Melograno	Frutti e radici della specie <i>Punica granatum</i>

Tabella 1. fonti di alcuni tannini idrolizzabili ( Chemistry of vegetable Tannins, Academic Press, Londra e New York,1966)

Per ottenere i tannini si utilizzavano le galle, escrescenze patologiche delle foglie di quercia, causate da insetti che qui crescono e depositano le uova fecondate. Le larve crescono nelle cavità fino a quando non diventano insetti adulti e forano la parete per uscire. Le galle migliori sono quelle raccolte prima della nascita dell'insetto poiché sono costituite da uno spesso tessuto spugnoso, ricco di tannini:

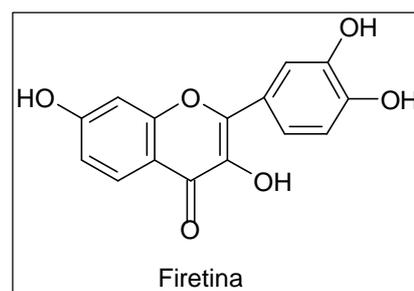


- Galle di Levante, contengono fino al 70% di tannino. Per idrolisi danno acido gallico, tracce di pirogallolo e acido ellagico.
- Galle di Istria: contengono circa il 40% di tannino
- Galle di Cina: contengono circa il 50%-60% di tannino; per idrolisi danno acido gallico, glucosio e pirogallolo.

Le galle vengono fatte bollire in acqua dove si immerge il tessuto da colorare (bruno); se si vuole ottenere il colore nero, allora si aggiungono sali di ferro. Possono essere utilizzate sia per tinture dirette soprattutto per la lana. Sono state utilizzate anche per la preparazione degli inchiostri.

**Sommaco.** Un arbusto appartenente alla famiglia delle Anacardiaceae; cresce nel sud Europa, nel nord – Africa ed in Asia minore. Le sue foglie sono molto ricche di tannino (per idrolisi si ottiene: acido gallico, glucosio, pirogallolo). Le foglie una volta seccate al sole vengono utilizzate per tingere le stoffe e conciare pelli. La corteccia dei rami giovani, viene macinata ed è stata utilizzata per tingere in colori aranciati. Il sommaco era utilizzato anticamente in Mesopotamia.

**Scotano.** È un arbusto della famiglia delle Anacardiaceae, diffuso in tutto il mediterraneo. Le foglie ricche di tannino venivano utilizzate nello stesso modo di quelle del sommaco. La corteccia ricca di firetina un flavonoide il cui colore passa dal giallo al bruno a contatto con l'aria; può servire per molte tinte di colore diverso a seconda del sale: con allume si ottengono tonalità aranciate, con sali di ferro, si ottengono tonalità bruno-oliva e con sali di cromo si ottengono tonalità bruno-rossastre; questi colori non erano molto stabili alla luce. Le sue proprietà erano note fin dall'antichità classica.





## XII. UTILIZZO DEI COLORANTI SU OPERE D'ARTE

Di seguito vengono elencate opere d'arte, come arazzi, manoscritti e pitture dove sono stati

<b>TORNASOLE</b>	<i>EVANGELIARIO di SINOPIE</i> ms. suppl. greco 1286, (VI sec. d.C.), Biblioteque Nationale, Parigi (manoscritto)
	<i>EVANGELIARIO</i> ms 1126, (XI sec.), Biblioteque Nationale, Parigi. (manoscritto)

<b>GARANZA E VERZINO</b>	<i>LA CACCIA ALLA VOLPE</i> , (1600 C.A.) Wurtembergisches Landesmuseum, Stoccarda (arazzo)
----------------------------------	---

<b>COCINIGLIA E GARANZA</b>	Michiel Wauters, <i>ENEA INCONTRA VENERE</i> , (terzo quarto XVII sec.) Collezioni Reali, Stoccolma. (arazzo)
	Filip Wauters, <i>LA BATTAGLIA DEI ROMANI CONTRO I GERMANI</i> ( 1670 c.a.), Kunsthistorisches Museum, Vienna (arazzo)

<b>COCCINIGLIA E VERZINO</b>	Michiels Wauters, <i>ARCO E L'ORSA CALLISTO</i> (terzo quarto XVII sec.), Hotel de Ville, Nimègue. (arazzo)
	Jan Van Goten e Peter Kolvenaer, <i>L'AMBASCIATORE DI JETFA DAL RE DEGLI AMMONITI</i> (terzo e quarto XVII sec.), Collezioni Reali Stoccolma (arazzo)

<b>KERMES</b>	<i>ARAZZO NORVEGESE "LOTH E LE FIGLIE ABBANDONANO SODOMA"</i> (fine XVII sec.) Kunstindustri-Museet, Oslo.
	<i>ARAZZO DI TOURNAI "ETTORE E ANDROMACA"</i> (XV SEC.), Metropolitan Museum, New York.
	<i>MANOSCRITTO P 338</i> (XV sec.), Archives Nationales, Parigi.

<b>GARANZA</b>	Audies Van Butsel (attribuito a ), <i>IL MATRIMONIO DI SOLIMANO</i> , (1670c.a.), Kunsthistorisches Museum, Vienna (arazzo) In questo caso l'assenza di cocciniglia potrebbe far pensare ad un errore di datazione.
	Nella Gioconda di Leonardo (1503-1505) il Vasari descrive con entusiasmo la freschezza e la vivacità di questo ritratto, e i rosa delicatissimi delle labbra e delle guance. Con il tempo il bianco di piombo aveva fatto scomparire queste lacche. Che Leonardo dipingesse gli incarnati con velature di lacca è provato dal suo trattato in cui afferma " <i>l'incarnazione sarà biacca, lacca e giallorino: e l'ombra sarà nero e maiorca (ossido di ferro idrato) e un poco di lacca, o vuoi lapis duro</i> " e che non si curasse degli effetti negativi del bianco di piombo sulla lacca di garanza è provato dai risultati delle analisi condotte sui campioni di colore dell' <i>Ultima Cena</i> .
	<i>RUBENS, P.P., LA DEPOSIZIONE</i> (1612-1614), cattedrale di Notre Dame, Anversa. (pittura)

<b>ROBBIA</b>	<i>ARAZZI DELLA SECONDA META' DEL SEC. XVI</i> di fattura belga e norvegese
<b>VERZINO E ROBBIA</b>	<i>ARAZZI DELLA FINE DEL SEC. XVI</i> di produzione fiamminga
<b>COCCINIGLIA</b>	<i>ARAZZI FIAMMINGHI DELLA SECONDA META' DEL SEC. XVI</i>

### **XIII. ANALISI DEI COLORANTI NATURALI**

I metodi maggiormente utilizzati per analizzare i coloranti organici di origine naturale, sono:

- la cromatografia su strato sottile (TLC<sup>19</sup>), utilizzando preferibilmente come fase stazionaria la poliammide mentre come fase mobile si utilizza metanolo unito ad acidi, es. l'acido formico;
- spettroscopia nelle regioni UV e VIS<sup>20</sup>;
- cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC).
- spettroscopia IR<sup>21</sup>.

In Olanda sono stati effettuati molti studi su tessuti e arazzi provenienti dall'Europa:

i coloranti gialli sono stati esaminati per mezzo della cromatografia su strato sottile (TLC) da cui è emerso che circa l'80% dei campioni di tessuti ben datati tra il 1500 e il 1850 erano stati tinti con l'erba guada (luteolina).

Gli arazzi del XV e XVI secolo, contenevano principalmente erba guada e indaco, mentre i coloranti meno stabili come l'oricello e legno di Brasile, erano meno comuni.

Nel sec. XVII comincia ad essere utilizzato un nuovo colorante scarlatto, la cocciniglia mordenzata con sali di stagno.

Inoltre analizzando arazzi e tessuti persiani del sec. XVI e XVII, è emerso che lo zafferano era il colorante rosso caratteristico di questi tessuti benché fosse presente anche il legno di Brasile.

### 1. Un semplice metodo per l'identificazione dell'indaco

Per analizzare i pigmenti organici è possibile utilizzare la spettroscopia IR ma la preparazione del campione richiederebbe molto tempo, inoltre quando l'indaco è presente come pigmento negli strati pittorici, lo spettro infrarosso è molto difficile da interpretare a causa della presenza dei segnali riconducibili ai leganti organici.

Un altro metodo per analizzare l'indaco presente nei tessuti, è l'estrazione del colorante con acido acetico ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$ ) bollente; dopo l'evaporazione dell'acido, resta un residuo che deve essere successivamente lavato in acqua e alcol più volte.

Il metodo descritto qui di seguito permette una semplice e veloce identificazione e può essere eventualmente seguita da analisi cromatografiche. In questo modo l'indaco e gli altri coloranti possono essere analizzati nello stesso campione. Il metodo potrebbe essere applicato per lo studio dei tessuti così come per i pigmenti negli strati pittorici.

### 2. Analisi chimica

*Procedimento.* Dopo aver prelevato una piccola quantità di campione (per i tessuti sono sufficienti 0.3 mg) si aggiungono alcune gocce di una soluzione contenente 50 g di idrossido di sodio (NaOH) e 50 g di idrosolfito di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) in 1 litro di acqua e si agita bene.

Sia il campione che la soluzione diventano entrambi di colore giallo, ma alcune volte è necessario scaldare la soluzione per circa un minuto.

In questo modo l'indaco è ridotto in forma leuco, chiamata indaco-bianco. A questo punto bisogna aggiungere alcune gocce di acetato di etile e mescolare. Quando è presente l'indaco, la soluzione appare di colore blu lucente. L'identificazione è possibile anche con una piccola quantità di colorante, pari a 5  $\mu\text{g}$ . Il colore blu nell'acetato di etile è specifico per l'indaco perché nessun altro colorante naturale come il legno di campeggio, l'oricello, i tannini e la porpora danno un colore blu o violetto, mentre alcuni coloranti sintetici al tino e coloranti indigoidi potrebbero dare la stessa reazione. Qualora vi siano dei dubbi circa l'esame di autenticità di opere d'arte la presenza di coloranti moderni può essere rivelata attraverso analisi cromatografiche.

### 3. Cromatografia su strato sottile

La soluzione contenente indaco e acetato di etile può essere sottoposta ad analisi cromatografica, utilizzando lastre di cellulosa acetilata, (fase fissa) e come eluente acetato/alcol etilico/acqua/ 2:1:1. L'indaco forma una macchia con valore  $R_f$  di circa 0.5.

Alcuni tipi di indaco formano due macchie: blu dall'indaco ed una macchia viola con valore  $R_f$  di circa 0.55 che probabilmente deriva dall'indirubina.

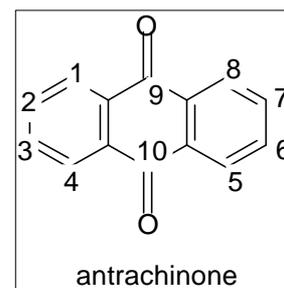
Il resto della soluzione iniziale che contiene altri tipi di coloranti oltre l'indaco, può essere sottoposta a cromatografia su strato sottile (TLC), al fine di individuare i coloranti gialli e rossi.

Al momento non è possibile fare una distinzione tra il guado e l'indaco perché il principio colorante è lo stesso in entrambi.

**CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESSIONE (HPLC) APPLICATA ALL'ANALISI DEGLI ANTRACHINONI: ANALISI DI ESTRATTI DA PIANTE, INSETTI E TESSUTI COLORATI** (studio condotto dal chimico belga, Jan Wouters, assistente al Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium)

La natura chimica degli antrachinoni. La struttura di base degli antrachinoni è mostrata accanto (9,10 antracenedione).

Fino all'introduzione della tecnica HPLC, il miglior metodo utilizzato per la separazione e l'identificazione dei costituenti antrachinoni di antichi coloranti rossi, era la cromatografia su strato sottile (TLC). Questa tecnica, semi-quantitativa, è molto semplice e rapida da applicare, ma lo svantaggio è dovuto alla difficoltà nella esatta individuazione dei singoli coloranti naturali. Pochi decenni fa, è stata introdotta l'HPLC molto utilizzata per la separazione e l'identificazione di numerosi prodotti organici. Questa tecnica combina velocità, alta risoluzione e riproducibilità. Per identificare i picchi è possibile combinarla con tecniche come la spettroscopia UV- VIS o la spettrometria di massa (MS).



La dicitura "alta prestazione" che a volte compare nell'acronimo al posto della parola pressione, si riferisce alle particelle della fase fissa che sono di dimensioni molto piccole e di grande uniformità, così da avere un buon potere separatore.

Le colonne utilizzate tipicamente hanno le dimensioni 4.6x 250 mm e gli alti flussi dell'eluente ( 2 ml/min) sono necessari per l'eluizione dei composti aumentando in questo modo la velocità dell'analisi.

*La preparazione dei campioni.*

Le radici precedentemente seccate, di diverse specie di *Rubia*, sono grattate nella loro parte maggiormente colorata; l'estrazione dalla polvere avviene con acqua / metanolo (1/1) per 24 ore in una camera controllata e al riparo dalla luce; in seguito il miscuglio viene filtrato. Alla temperatura intorno a 0°C avviene la precipitazione. I coccidi della specie *Coccus* sono polverizzati e trattati allo stesso modo.

Per quanto riguarda i tessuti, un frammento tinto viene prelevato (0.2-2.0 mg) e idrolizzato in 200 µl 3N di HCl per 30 minuti in un bagno di acqua bollente. La soluzione idrolizzata è purificata in centrifuga dopo aver aggiunto un eguale volume di metanolo. Il filtro viene poi asciugato in un essiccatore sopra gel di silice o idrossido di sodio. I residui devono essere dissolti nuovamente in 100 µl acqua/metanolo (1/1, v/v) ed analizzati. Di solito vengono iniettati nel cromatografo 6 o 20 µl di soluzione.

*Eluizione.* I solventi utilizzati sono metanolo, acqua e 1% di acido formico; la concentrazione di metanolo è stata variata da 25 a 70% dopo i primi 35 minuti di eluizione. La pressione di esercizio aumentava da 19 a 23 Mpa.

**Risultati delle analisi dei prodotti estratti dalle Rubiaceae**

Dai cromatogrammi relativi agli estratti delle *Rubiaceae* in acqua/metanolo, si nota che l'alizarina è l'antrachinone più importante presente nella *Rubia tinctorum* (fig.A) ;

munjstina prevale nella specie *Rubia munjista*(fig.B) ;  
 la pseudoporporina è presente nella *Rubia peregrina* e nella *Rubia tinctorum*(fig.C) ;  
 la rubiadina è abbondante nella *Rubia peregrina* ma non nella *Rubia tinctorum* o *munjista*.

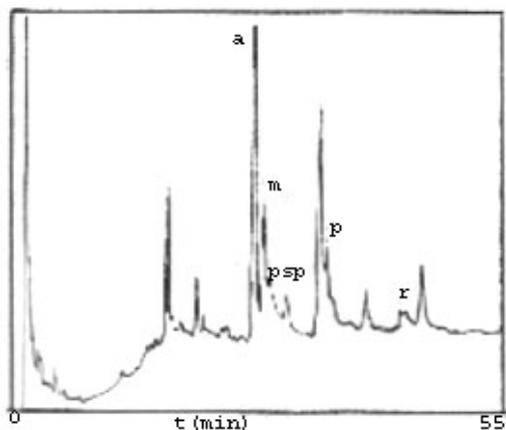


Fig.A. Cromatogramma relativo all'estratto della *Rubia tinctorum* in acqua metanolo (1/1 v/v) \*

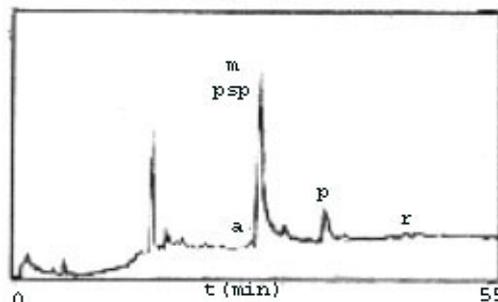


Fig.B. Cromatogramma relativo all'estratto della *Rubia munjista* in acqua metanolo (1/1 v/v) \*

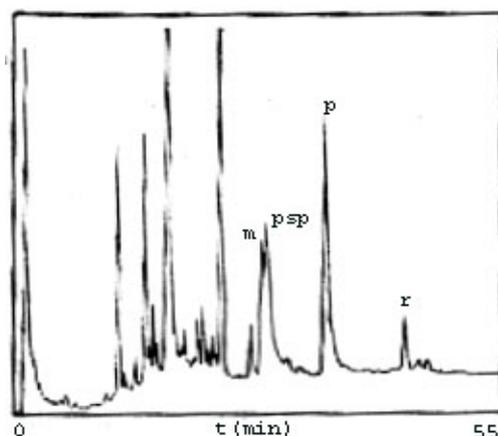


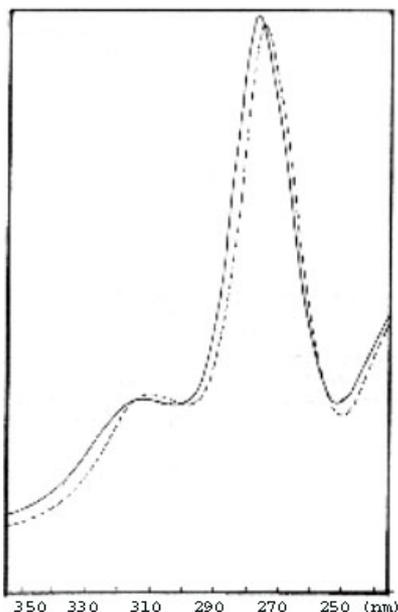
Fig.C. Cromatogramma relativo all'estratto della *Rubia peregrina* in acqua metanolo (1/1 v/v) \*

\* a = alizarina; m =munjistin; psp = pseudopurpurina; p = purpurina; r = rubiadina; m psp = munjistin-pseudopurpurina

### Analisi dei composti estratti dagli insetti.

È stato detto che la cocciniglia contiene come composto principale l'acido carminico ma che sono presenti anche tracce di acido kermesico. In fase di studio il cui scopo sia individuare il colorante utilizzato, questo fatto rappresenta un ostacolo.

Di seguito viene mostrato uno spettro UV-VIS dell'acido carminico e chermesico dove si nota solo una piccola differenza. La lunghezza d'onda associata all'assorbimento massimo, ha uno spostamento di soli 4 nm. Le differenze tra questi composti possono emergere prendendo in considerazione i tempi di eluizione, da cui emerge il carattere maggiormente idrofobico dell'acido chermesico.



Spettro UV dell'acido carminico (linea continua) e spettro UV dell'acido kermesico (linea tratteggiata).

### **Invecchiamento artificiale della lana tinta con *Rubia tinctorum*.**

Per i tessuti antichi bisogna considerare che le composizioni iniziali potrebbero essere state alterate dalle reazioni accorse con il passare del tempo, quindi l'invecchiamento artificiale potrebbe dare un'idea della decomposizione della pseudopurpurina-munjistin, purpurina e alizarina sotto l'effetto della luce. Dopo l'invecchiamento artificiale (25.000 lux per 100 ore al 40°C), rimaneva rispettivamente solo il 10% di pseudopurpurina-munjistin, il 70% di alizarina e l'85% di purpurina. Durante l'invecchiamento per effetto della luce avviene una transizione dalla pseudopurpurina alla purpurina, meccanismo che si verifica anche in seguito all'idrolisi acida.

### **ANALISI SU TESSUTI COPTI<sup>22</sup>**

Tutti questi campioni sono di diversi periodi e sono stati analizzati nelle stesse condizioni operative.

- Filo rosso, 1.2 mg, V sec d.C.: sono presenti in eguale quantità alizarina e purpurina.
- Filo rosso 0.3 mg, VII sec. d.C.: sono presenti i seguenti composti: alizarina, pseudopurpurina – munjistin e purpurina; quest'ultima è il componente maggiore.
- Filo marrone, 1.0 mg, VIII-IX sec. d.C.: di composizione simile al campione precedente.
- Filo marrone, 0.8 mg, III sec. a.C.: questo è il campione più antico analizzato in cui è presente un miscuglio di coloranti di origine animale e vegetale: l'acido carminico, alizarina e purpurina.

Queste analisi sono interessanti perché mostrano come in diversi secoli siano stati utilizzati diversi coloranti. Di solito emerge che quando la pseudo purpurina-munjistin è presente, la purpurina prevale sull'alizarina. Se invece la pseudopurpurina-munjistin non è presente, l'alizarina e la purpurina sono presenti in eguale concentrazione. Questi risultati sembrano combaciare con le prove di invecchiamento su tessuti di lana tinti con *Rubia tinctorum*.

In effetti dal campione più antico che contiene una minore quantità di pseudopurpurina-munjistin, ci si può aspettare una prevalenza dell'alizarina sulla purpurina.

Dalle analisi condotte sui tessuti copti è emerso che l'alizarina è il maggior componente presente nei tessuti dal III sec. a.C., mentre una eguale quantità di purpurina e alizarina è presente nel secondo campione più antico, ed infine la purpurina prevale nel campione più giovane dove sono ancora presenti la pseudopurpurina-munjistin.

#### XIV. CONCLUSIONI

I coloranti sono per lo più sostanze organiche di origine vegetale, utilizzate dall'uomo fin dai secoli più remoti. L'utilizzo dei coloranti è stato sopra descritti sono stati citati da Plinio (I d.C.), Teofrasto (371 a.C.-287 a.C), Cennino Cennini (fine sec. XIV) ecc.

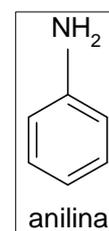
È curioso sapere che probabilmente l'uso delle piante tintorie in Sardegna risalga addirittura al periodo neolitico. Furono i Cretesi ad importare nell'isola la "Rubbia tintoria " e il "Crocus sativus", rispettivamente robbia e zafferano; l'arte tintoria si sviluppò grazie ai Fenici, Punici e Romani.

Le piante hanno avuto una grandissima importanza nella storia economica e politica, negli scambi culturali, nelle arti e nello sviluppo delle scienze e delle tecniche. Alcuni vegetali, i più noti per le loro proprietà coloranti, sono stati coltivati e commerciati, divenendo merci importanti ed influenzando in maniera importante sullo sviluppo di molte regioni. Il loro utilizzo è sopravvissuto per molti secoli fino alla comparsa dei moderni coloranti sintetici avvenuta verso la fine del XIX secolo. La loro importanza in questo contesto risiede nel fatto che si rinvenivano in molti materiali costituenti i beni culturali come ad es. arazzi, tessuti colorati, pitture e miniature. Lo studio delle sostanze che costituiscono questi coloranti, può essere indispensabile in fase di restauro oltre che dare importanti informazioni sulle fasi di lavorazione prima domestica e poi industriale. Tutto ciò può essere ulteriormente integrato con analisi di tipo botanico sulle coltivazioni ancor oggi presenti, ed in linea teorica si potrebbe risalire alle rotte commerciali che tali merci percorrevano e che hanno permesso la diffusione dei coloranti lontano dal luogo di origine. Le moderne tecniche di indagine come la gas-cromatografia unita allo spettrometro di massa (GC-MS) o la cromatografia su strato sottile unita alla spettroscopia UV-VIS sono di grande aiuto nella separazione e analisi dei principi coloranti.

Da pochi anni si sta verificando un ritorno ai coloranti naturali: tale scelta è dovuta a diversi motivi tra cui la riscoperta delle specie tintorie vegetali e delle antiche tradizioni, che contribuiscono anche a limitare l'inquinamento delle acque, dell'aria e del suolo provocato dalle sostanze chimiche che intervengono nei processi industriali di tintura dove vengono ampiamente prodotti coloranti di sintesi. Un ulteriore motivo è dovuto all'esito della tintura in quanto tingendo con erbe naturali si ottengono colori pastello, con toni più delicati e tenui rispetto a quelli ottenuti con preparati sintetici. Inoltre le tinte naturali risultano maggiormente indelebili, resistenti ai lavaggi ed alla esposizione alla luce ed al sole, rispetto a quelle ricavate impiegando prodotti sintetici.

#### NOTE

- 1- Insaturo: contenente molti doppi legami.
- 2- Alta coniugazione: quando i doppi legami sono alternati con legami semplici.
- 3- Anilina: benzeneammina. È un'ammina aromatica.

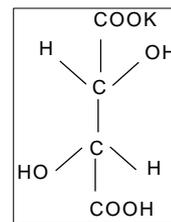


4- Mordente: sostanza che serve a fissare il colorante sulla fibra, usato in tintoria.

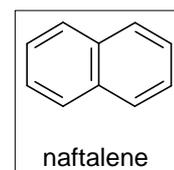
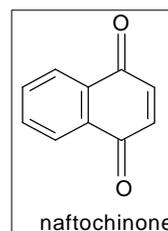
5- Allume di rocca: solfato di alluminio e potassio dodecaidrato ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ), è quindi un sale misto di Al e K dell'acido solforico.

6- Cremore di tartaro: è il sale monopotassico dell'acido tartarico.

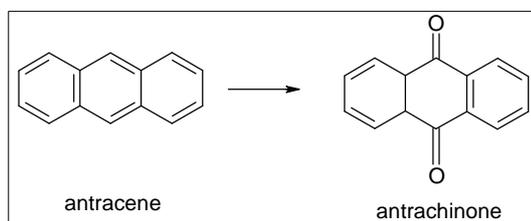
7- Galle: escrescenze patologiche che si riscontrano sulle foglie, rami e radici di alcune piante in seguito a stimoli naturali o punture di insetti.



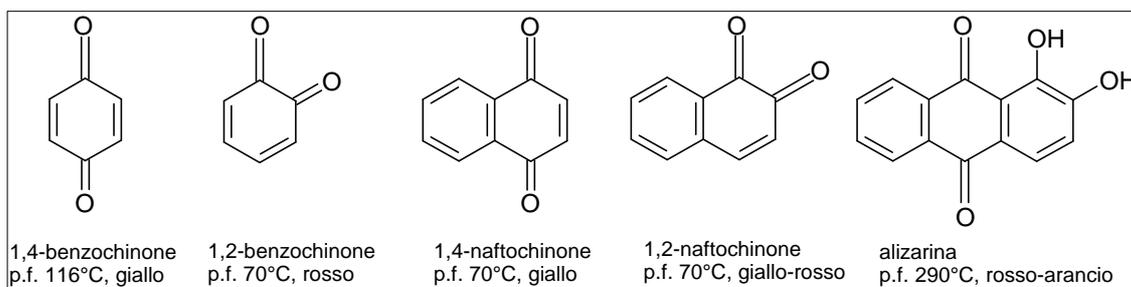
8- Naftochinone: è un chinone derivato dal naftalene ed è un composto aromatico planare (ibridizzato  $sp^2$ ). Il naftalene (naftalina) è un idrocarburo aromatico polinucleato.



9- Antrachinone: composto organico giallo ottenuto per ossidazione dell'antracene, impiegato nella preparazione di una vasta gamma di coloranti.



10- I chinoni rappresentano una classe del tutto particolare di composti carbonilici, essendo dicitoni ciclici coniugati. L'es. più semplice è l'1,4-benzochinone. Tutti i chinoni sono colorati, molti sono presenti in natura come pigmenti delle piante. L'alizarina era estratta già in antichità e le famose divise rosse dell'esercito inglese fino al secolo scorso erano colorate con l'alizarina.



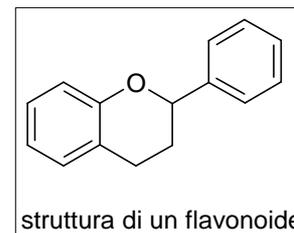
11- Lacca: colore formato per fissione meccanica o chimica di un colorante organico su di un supporto, in genere inorganico; usato nella pittura, nella stampa dei tessuti e sim.

12- Licheni: organismo vegetale formato dall'associazione di un fungo e un'alga.

13- HPLC (High Pressure Liquid Chromatography): tecnica cromatografica che permette di separare due o più composti presenti in un solvente sfruttando l'equilibrio di affinità tra una "fase stazionaria" posta all'interno della colonna cromatografica e una "fase mobile" che fluisce attraverso. Per ottenere un'elevata efficienza nella separazione è necessario che le dimensioni delle particelle del riempimento siano molto ridotte (di solito hanno diametri compresi da 3 a 10  $\mu m$ ), per questo è indispensabile applicare un'elevata pressione se si vuole mantenere una ragionevole velocità di flusso dell'eluente e quindi un tempo di analisi adeguato. Tale tecnica

può essere abbinata alla spettroscopia UV-VIS o gas massa, per analizzare in modo inequivocabile le sostanze eluite.

- 14- Flavonoidi : dal latino *flavus*, giallo, sono una classe di composti presenti nelle piante; chimicamente sono polifenoli che hanno in comune la struttura di base costituita da 2 anelli benzenici ed un terzo anello che comprende un atomo di ossigeno. È possibile distinguere 6 classi di composti: antocianidine, calconi, flavanoni, flavoni, flavonoli, isoflavoni.



- 15- Glicoside: sostanza organica complessa di origine vegetale o artificiale nella cui struttura è contenuto uno zucchero separabile per idrolisi.
- 16- Quercitrone: estratto colorante giallo ottenuto dalla corteccia della quercia dei tintori (*Quercus tinctoria*) utilizzato in passato per tinture a mordente.
- 17- Rizoma: fusto orizzontale simile ad una radice, sotterraneo o strisciante in superficie, costituisce un organo di riserva.
- 18- Inchiostri ferrogallici: inchiostri preparati facendo reagire solfato ferroso (vetriolo verde) con tannini. La polvere nera veniva dispersa nel vino, aceto e gomma arabica.  
 $\text{FeSO}_4 + \text{tannini} \rightarrow \text{precipitato nero} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . L'acido che si forma determina gravi danni al materiale organico.
- 19- TLC (Thin Layer Chromatography): la fase fissa è costituita da uno strato di un materiale assorbente (gel di silice, cellulosa, resine poliammidiche ecc.) fatto aderire su di una lastrina di vetro; l'eluente in fase liquida viene scelto in base alle caratteristiche chimiche delle sostanze da separare.
- 20- Spettroscopia UV-VIS: si basa sulla diminuzione di intensità della radiazione UV-VIS dovuta alle transizioni elettroniche dei cromofori, la quale viene registrata in rapporto alla lunghezza d'onda.
- 21- Spettroscopia IR: si basa sull'assorbimento di energia che determina vibrazioni delle molecole (allungamento, accorciamento dei legami e variazione degli angoli di legame)
- 22- Copti: discendenti degli antichi egizi.

Di seguito vengono elencati i **CAS number** (Chemical Abstract Service number) dei principi coloranti più diffusi.

NOME	CAS n.	NOME	CAS n.
Alizarina	72-48-0	Curcumina	458-37-7
Aloina	5133-1917	Juglone	481-39-0
Aloe-emodina	481-72-1	Indirubina	479-41-4
Acido carminico	1260-17-9	Indaco	482-89-3
Acido chermesico	18499-92-8	Luteolina	491-70-3
Apigenina	520-36-	Orceina	1400-62-0
Acido ellagico idrato	5476-66-4	Purpurina	81-54-9
Acido ellagico biidrato	19395-58-5	Rubiadina	117-02-2
Acido gambogico	2752-65-0	Quercetina	117-39-5
Crocetina	27876-94-4	Pirogallolo	87-66-1

### **Bibliografia**

“*The organic chemistry of museum object*” 2<sup>a</sup> edizione Johns Mills R. White 2006

“*Colori e coloranti. La tintura nel tessile antico*”

“*Chimica delle sostanze coloranti*” Appunti del corso della prof.ssa Guiso.

“*Chimica organica*” Harold Hart 3<sup>o</sup>ed. Zanichelli 1995

Studies in conservation, **19** (1974), 54-55

Studies in conservation, **30** (1985), 119-128

*A simple method for the identification of indigo* “Studies in conservation”, **19** (1974), 54-55

*Analysis of natural dyes in indian historic textiles*, “Studies in conservation”, **33** (1988), 1-8

*The coccid insect dyes: HPLC and computerized DIODE ARRAY analysis of dyes yarns*,

“Studies in conservation”, **34** (1989), 189-200

*Non destructive analysis of organic pigments and dyes using raman microprobe, microfluorometer or absorption microspectrophotometer*, “Studies in conservation”, **34** (1989), 38-44

*The fading of artists' colorants by exposure to atmospheric nitrogen dioxide*, “Studies in conservation”, **34** (1989), 85-97

*Vocabolario Zingarelli* anno di edizione 1990

Le immagini sono state prese dai seguenti siti:

[www.wikipedia.it](http://www.wikipedia.it)

[www.agr.unipi.it/colorinaturali/](http://www.agr.unipi.it/colorinaturali/)