

EDITORIALE

- 201** **I Musei di Chimica: una realtà da valorizzare e da sfruttare**
di Valentina Domenici
- 202** **Come parlare alla scuola**
di Luigi Campanella
- 203** **Jacopo Bartolomeo Beccari**
di Pasquale Fetto
- 206** ***In giro per Musei***
di Valentina Domenici
- 206** ***Il web condivisione delle conoscenze***
di Luigi Campanella
- 207** **Accadde a Seveso, 10 Luglio 1976 – Parte II**
Analisi della grande stampa quotidiana
di Erminio Mostacci, Luigi Cerruti
- 225** **Scienza e Arti Perdute: i Segreti degli Antichi Maestri Liutai**
di Francesco Caruso, Eugenio Caponetti, Delia Chillura Martino, Michele A. Floriano
- 230** **Chimica nei bienni degli Istituti Tecnici Industriali**
Una proposta di curriculum significativo e sostenibile che tiene conto del
riordino della scuola secondaria
di Fabio Olmi, Rossella Grassi
- 235** ***Dal MIUR***
di Luigi Campanella
- 236** **La rappresentazione della natura particellare della materia**
come aiuto del Problem Solving
Rihab Angawi, Liberato Cardellini
- 245** ***Riforma dell'apprendistato***
di Luigi Campanella
- 246** ***Approvato un disegno di legge inerente i criteri per il riconoscimento***
del titolo di restauratore
di Luigi Campanella
- 247** **Un semplice metodo grafico di rappresentazione**
degli idrocarburi policiclici aromatici.
L'applicazione pratica utilizzando "Geomag"
di Alessandro Del Zotto
- 252** **Rachel Carson**
il coraggio di una donna tra scienza, chimica e natura
di Arianna Veronesi
- 258** **Progetto porto aperto: valutazione di un anno di attività di laboratorio**
per la scuola primaria e secondaria inferiore
Anna Maria Cardinale, Myrta Napoletano, Laura Ricco, Barbara Santamaria
- 261** ***Le pratiche della Chimica ieri ed oggi***
di Valentina Domenici
- 262** ***Innovazione-Abolizione delle armi chimiche-II Chimico Europeo-***
Programma di sostenibilità
di Luigi Campanella
- 263** ***Il laboratorio scientifico come infrastruttura. Un fotoracconto applicativo***
di Alessandro Marchetti, Valentina Domenici
- 265** **Dall'investigazione della realtà alle molecole**
Maria Funicello, Nadia Di Blasio
- 268** **Lettere al Direttore**
- 272** ***Un libro da leggere***
di Luigi Campanella

S

O

M

M

A

R

I

O

Scienza e Arti Perdute: i Segreti degli Antichi Maestri Liutai*

Francesco Caruso^{1,2,§}, Eugenio Caponetti¹, Delia Chillura Martino¹, Michele A. Floriano¹

1. Dipartimento di Chimica “Stanislao Cannizzaro”, Università degli Studi di Palermo,
Viale delle Scienze ed. 17 – Parco d'Orleans II, I-90128 Palermo. Email: fcaruso@ethz.ch

2. Royal Institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA), Parc du Cinquantenaire 1, B-1000 Bruxelles (Belgio).

Riassunto

Lo scopo di questo lavoro è illustrare agli insegnanti la connessione tra due settori di attività apparentemente lontani: la scelta dei materiali utilizzati nella liuteria artigianale e la chimica. Il ruolo, la composizione e la classificazione delle principali vernici per liuteria sono qui descritte assieme ad una breve sintesi dello stato dell'arte.

Nel lavoro, vengono presentati i principali concetti di una tecnica analitica non distruttiva abbastanza semplice (la spettroscopia di fluorescenza da raggi X) ma, probabilmente, non abbastanza nota ai non addetti ai lavori. Un caso di studio a essa correlato è inoltre presentato per evidenziare uno dei possibili contributi del chimico nello studio dei beni culturali.

Abstract

The aim of this paper is showing teachers the connection between two apparently distant working fields: the choice of materials used in artisanal lute making and chemistry. The role, the composition and the classification of the main varnishes for classical lute making are here described with a brief review of the state of the art.

Furthermore, the main theoretical basis of a relatively simple non-destructive analytical technique (X-Ray Fluorescence Spectroscopy), probably not very well known by non-specialists, is here illustrated. A case study is also presented to highlight one of the possible roles of the chemist in the study of cultural heritage.

Introduzione

Talvolta, parlando di chimica e delle sue applicazioni, trovarne in settori non propriamente attinenti può essere difficile. Tali applicazioni possono, infatti, rendere le lezioni (e la stessa chimica) più accattivanti e interessanti. Inoltre, con casi di studio simili, si possono trovare utili connessioni con discipline umanistiche quali la storia, la storia dell'arte e della musica, l'archeologia [1] e si può, in tal modo, far apprezzare l'ubiquità (e l'unicità) della chimica nella vita di ogni giorno [2].

Vernici di strumenti musicali e chimica

La conservazione e il restauro di manufatti complessi e delicati, quali gli antichi strumenti musicali, richiedono un approccio multidisciplinare. Il ruolo dell'indagine scientifica consiste nella caratterizzazione del manufatto, nello stabilire il suo stato di preservazione e l'affidabilità di possibili interventi di restauro e/o conservazione.

Le tecniche di restauro del legno variano da caso a caso e particolare attenzione dev'essere prestata nel caso di materiale dipinto e/o verniciato.

Alla disinfezione da insetti o parassiti – in una camera a gas inerte, qualora disponibile [3] – e alla pulizia della superficie, si fa seguire il restauro vero e proprio consistente nella sostituzione di parti del manufatto cercando di utilizzare gli stessi tipi di legno (possibilmente antichi o invecchiati artificialmente) e usando vernici e colle quanto più simili alle originali [4]. In sintesi, il restauratore che si occupa della vernice di un manufatto dovrebbe conoscere: quali prodotti sono stati utilizzati originariamente e quali – tra quelli disponibili in commercio – sono più o meno opportuni per gli interventi da eseguire [5].

La verniciatura e la finitura di strumenti musicali ad arco sono interessanti argomenti di dibattito, sin dalla fine del XIX secolo, per liutai e aziende moderni focalizzati sulla (ri)produzione di strumenti di alta qualità [6,7].

Una buona vernice per uno strumento ad arco dovrebbe possedere i seguenti requisiti [8]:

- i. azione protettiva sul legno;
- ii. esaltazione delle proprietà estetiche;
- iii. compatibilità chimico-fisica con gli strati sottostanti;

* Questo lavoro è parte della tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche di F.C. presso l'Università degli Studi di Palermo (AA.AA. 2008-2010): “Characterization of the varnishes from historical musical instruments”.

§ Indirizzo attuale: ETH Zürich, Institut für Baustoffe (IfB), Physical Chemistry of Building Materials, HIF B 60.2, Schafmattstrasse 6, CH-8093 Zürich (Switzerland).

Scienza ed Arti Perdute

- iv. compatibilità con pigmenti, lacche e coloranti;
- v. permeabilità al vapore;
- vi. plasticità;
- vii. buona trasparenza;
- viii. assenza di formazione di prodotti di invecchiamento pericolosi per il legno;
- ix. assenza di formazione di cricature.

L'influenza della vernice sulla qualità dei suoni emessi non è stata ancora dimostrata, anche se alcuni autori (es. [7]) affermano che l'importanza di tale contributo possa persino compensare difetti strutturali del legno sottostante. A questo proposito, Sacconi afferma che gli strumenti del Guarneri del Gesù, pur non rispettando il rigore costruttivo degli Stradivari, riuscivano a equipararne robustezza e vigore nel suono [7].

Pertanto, oggi, vi è un considerevole interesse scientifico nel recupero delle formulazioni originali (i *segreti* degli Antichi Maestri) e nel trasferimento di tale conoscenza verso restauratori, conservatori, liutai e studiosi di antichi strumenti musicali (organologi). Di fatto, le abilità e l'esperienza nella finitura degli Antichi Maestri erano superlative così come la loro perizia nella tecnica costruttiva [9].

Le vernici per gli strumenti musicali ad arco sono complesse miscele eterogenee di composti organici e inorganici e sono solitamente distinte sulla base dei loro *solventi*:

- i. a spirito (alcol);
- ii. ad olio siccativo¹ (olio di lino, di noce, di papavero, ecc.);
- iii. ad olio essenziale² (tremontina, olio di lavanda, ecc.).

Tali *solventi* (di fatto, i componenti più abbondanti della miscela) possono essere di origine naturale (utilizzati quasi esclusivamente fino alla prima metà del XX secolo) o artificiale. Quelli naturali sono così classificati:

- i. terpenici;
- ii. proteici;
- iii. siccativi;
- iv. polisaccaridici.

Un po' di letteratura scientifica sugli antichi strumenti musicali ad arco

Considerevoli sforzi scientifici sono stati fatti per identificare le porzioni organiche e inorganiche di strati superficiali di numerosi strumenti musicali ad arco, sebbene l'interesse si sia limitato principalmente a quelli provenienti dall'Italia settentrionale [12].

In alcuni dei lavori di Nagyvary *et al.*, gli autori hanno riscontrato la presenza di strati minerali preparatori e/o trattamenti chimici preliminari nel legno di alcuni strumenti Guarneri del Gesù e Stradivari [13-16]. Gli autori affermano che gli strati preparatori e/o i trattamenti chimici sono aspetti importanti nella finitura e parzialmente responsabili dell'alta qualità del suono di questi strumenti.

La porzione inorganica delle vernici è stata studiata con tecniche distruttive, microdistruttive e non distruttive (ND) [12]. Uno studio ND è stato condotto su 15 strumenti musicali dell'Italia settentrionale datati dal XVI al XVIII secolo provenienti dalla collezione del "Musée de la Musique" di Parigi [17]. Gli autori hanno trovato la presenza di piombo, arsenico e mercurio. Composti a base piombo erano utilizzati come siccativi per accelerare l'essiccamento di vernici a olio e, pertanto, la loro presenza può essere utilizzata come indicatore per il loro uso mentre composti a base di arsenico e mercurio sono stati utilizzati come pigmenti.

Von Bohlen e Meyer hanno condotto la caratterizzazione XRF in riflessione totale di microcampioni da strumenti dell'Italia settentrionale, austriaci, inglesi e francesi dal XVI al XX secolo [18,19]. Gli autori hanno riscontrato che ferro, arsenico e piombo sono presenti in maggiore quantità negli strumenti antichi (XVI – XVIII secolo) mentre manganese, rame, cobalto, zinco e piombo sono presenti in maggiore quantità nelle vernici degli strumenti recenti (XX secolo).

Von Bohlen e collaboratori hanno caratterizzato piccoli campioni e frammenti lignei verniciati da strumenti ad arco di Guarneri, Grancino, Ceruti e Widhalm [20]. Contrariamente a quanto riportato nei lavori di Nagyvary, non è stato riscontrato alcuno strato intermedio. La debole risposta strumentale registrata è stata attribuita alla presenza di componenti minerali, residui e tracce contaminanti associati con l'abituale lavorazione del legno.

Una *review* sulla caratterizzazione delle vernici da antichi strumenti musicali ad arco è stata recentemente pubblicata da

1. Un olio siccativo è in grado di polimerizzare (essiccare) e diventare semi-solido se i trigliceridi che lo costituiscono hanno un contenuto sufficiente di acidi grassi di- e triinsaturi [10]. I vari oli si differenziano in base alle quantità relative degli acidi grassi.

2. Un olio essenziale è una miscela di sostanze di peso molecolare relativamente basso con elevato contenuto in terpeni. Esso è ottenuto per distillazione in corrente di vapore o per estrazione con solventi di parti di piante. Molti oli essenziali sono utilizzati nell'industria dei profumi [11].

Echard e Lavédrine [12]. Gli autori hanno proposto un approccio sequenziale consistente di analisi ND *in situ* e analisi microinvasive e microdistruttive. Seguendo il protocollo proposto, Echard *et al.* hanno studiato quattro famosi strumenti ad arco di Stradivari. Gli autori hanno trovato che il famoso liutaio di Cremona utilizzava, in realtà, materiali comunemente disponibili (oli siccativi, resine da *Pinaceae*, coloranti estratti dalla coccinella e pigmenti minerali a base di ossido di ferro) concludendo che il tanto agognato segreto fosse in realtà una superlativa abilità manifatturiera [21].

La tecnica XRF

La spettroscopia di fluorescenza da raggi X (XRF) è una tecnica che si basa sull'emissione di raggi X da un campione, dopo l'assorbimento di fotoni incidenti a più alta energia provenienti da una sorgente di raggi X che può essere un tubo a raggi X, un radioisotopo o un sincrotrone. L'analisi in energia dei fotoni emessi fornisce la composizione elementare del campione in esame.

Il fenomeno della fluorescenza da raggi X può essere schematicamente descritto come un processo a due stadi costituito dalla *ionizzazione* e dal *rilassamento*. La *ionizzazione* consiste nella creazione di una vacanza elettronica in uno dei livelli più interni dell'atomo, dovuta all'azione del fotone incidente che causa l'espulsione di un elettrone. Il *rilassamento* consiste nell'emissione di un fotone X durante il processo di transizione di un elettrone, da uno dei livelli più esterni dell'atomo a quello in cui è stata creata la vacanza.

L'energia del fotone emesso (nell'ordine massimo delle decine di keV) è caratteristica dell'atomo da cui proviene e, pertanto, lo identifica inequivocabilmente. La sua intensità può essere correlata alla quantità dell'elemento presente nel campione. In teoria, possono essere identificati tutti gli elementi che vanno dal berillio ($Z = 4$) all'uranio ($Z = 92$).

Un tipico strumento per XRF è costituito da una sorgente di raggi X, un analizzatore e l'elettronica; in figura 1 è riportato un esempio di strumentazione portatile. Studi esaustivi circa la teoria riguardante l'XRF e la strumentazione possono essere trovati nella vasta letteratura³.

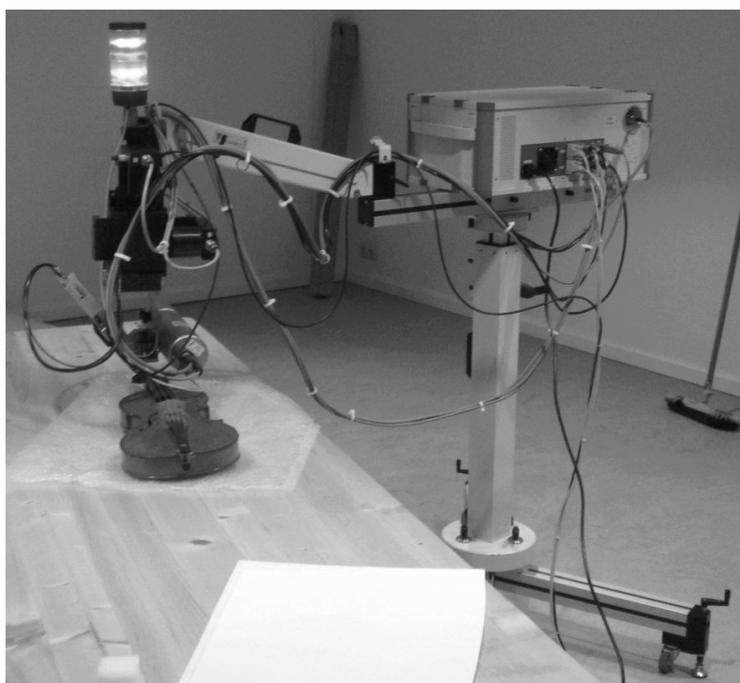


Figura 1 - Lo strumento XRF portatile mentre acquisisce una misura su un antico strumento musicale del "Museo degli Strumenti Musicali" di Bruxelles (Belgio). Fotografia dell'autore.

Uno studio presso il Museo degli Strumenti Musicali di Bruxelles

In questo paragrafo, viene descritto uno studio su nove *archi* del "Museo degli Strumenti Musicali" (MIM) di Bruxelles (Belgio) databili tra il XVII e il XVIII secolo [24]. Tali strumenti – paragonabili, da un punto di vista qualitativo, alle migliori produzioni dell'Italia settentrionale di quei tempi – sono stati realizzati da due famosi liutai locali: Benoit-Joseph Boussu e Gaspar Borbon. Gli strumenti analizzati sono stati scelti con l'aiuto dei conservatori del MIM con il proposito di ottenere maggiori informazioni riguardanti le tecniche di finitura dei due grandi liutai.

³. Un paio di esempi applicati ai beni culturali sono [22] e [23].

Gli strumenti sono stati studiati unicamente con tecniche ND (osservazione in luce visibile/UV e spettroscopia XRF). Una foto di uno degli strumenti musicali studiati è mostrata in Figura 2.



Figura 2 – Il violino 2836 di Gaspar Borbon fotografato in luce visibile (a) e UV (b). Immagine utilizzata con il permesso del “Museo degli Strumenti Musicali”, Bruxelles.

Un tipico spettro XRF ottenuto è riportato in figura 3.

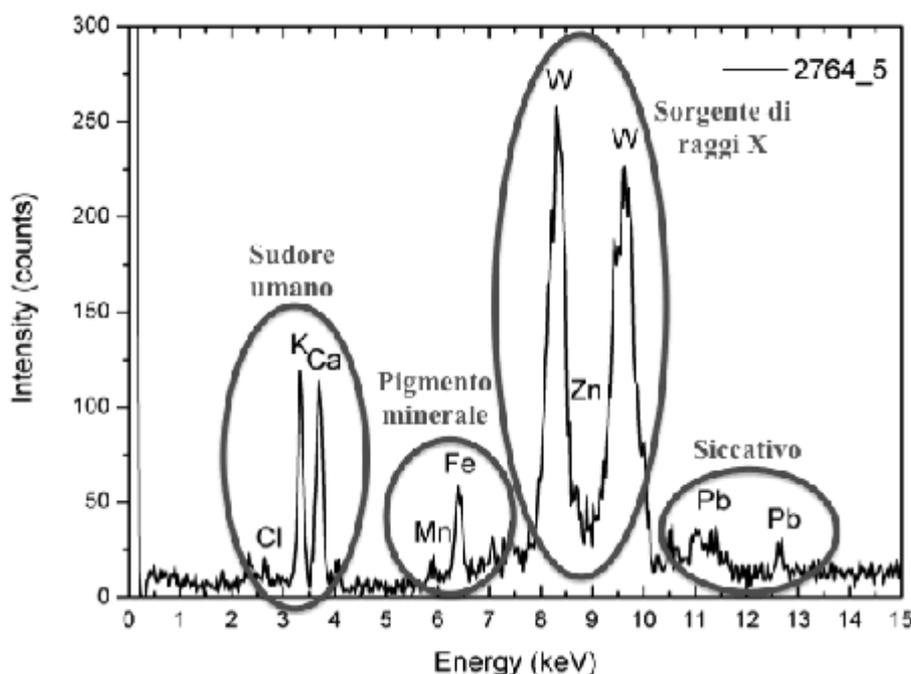


Figura 3 – Spettro XRF e relativa attribuzione dei picchi di una delle regioni analizzate dello strumento 2764

Lo studio ha permesso di scoprire che, nella vernice di otto dei nove strumenti analizzati, era stato aggiunto un pigmento di origine minerale a base di ferro e manganese (chiamato terra). Sono stati rinvenuti anche composti a base di piombo, indicatori, come già ricordato, dell'uso di una vernice a olio. Su una regione superficiale di uno dei nove strumenti, è stata riscontrata la presenza di composti contenenti cadmio e bario. Poiché tali composti sono stati utilizzati soltanto a partire della prima metà del XX secolo, è facile intuire che lo strumento possa avere subito un ritocco in quel punto in tempi relativamente recenti.

Infine, su un solo strumento, è stata riscontrata, per la prima volta in letteratura, la presenza sistematica di un composto a base di cromo. Tale presenza ha portato alle seguenti ipotesi alternative: i) lo strumento è stato verniciato con prodotti particolari dal liutaio stesso; ii) lo strumento è stato riverniciato in tempi successivi da qualcuno con scarse conoscenze di liuteria.

In conclusione, i risultati ottenuti da questo studio potranno essere di aiuto per conservatori e organologi e costituiscono un valido esempio di come le conoscenze chimiche derivanti dalle tecniche di indagine chimico-fisiche si possono sovrapporre ad altri campi.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il MIM di Bruxelles e i conservatori A.-E. Ceulemans e J. De Valck per il supporto tecnico e le informazioni musicologiche fornite. Gli autori desiderano ringraziare anche S. Saverwyns e M. Van Bos del KIK-IRPA di Bruxelles per il supporto tecnico fornito. F.C. esprime gratitudine all'UE per una borsa Erasmus LLP Placement che gli ha permesso di trascorrere un soggiorno di ricerca di tre mesi e mezzo presso il KIK-IRPA di Bruxelles.

Bibliografia

- [1] D.A. Nivens, C.W. Padgett, J.M. Chase, K.J. Verges, D.S. Jamieson, *J. Chem. Educ.*, 2010, **87**, 1089.
- [2] M.A. Floriano, C.S. Reiners, S. Markic, G. Avitabile, in I. Eilks, B. Byers (edd.), *Innovative Methods of Teaching and Learning Chemistry in Higher Education*, p. 23. RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [3] A. Gambetta, E.L. De Capua, M. Mercadini, P. Cicolani, *Bollettino ICR - Nuova Serie*, 2, 2001.
- [4] C. Quagliarini, L. Amorosi, *Chimica e tecnologia dei materiali per l'arte*, Zanichelli, Bologna, 1991.
- [5] V. Massa, G. Scicolone, *Le vernici per il restauro – I leganti*, Nardini, Firenze, terza edizione, 1998.
- [6] J. Michelman, *Violin varnish – A plausible re-creation of the varnish used by the Italian violin makers between the years 1550 and 1750, A.D.*, W.B. Conkey Company, Cincinnati, 1946.
- [7] S.F. Sacconi, *I segreti di stradivari*. Libreria del Convegno, Cremona, 1979.
- [8] G. Tavlaridis, in *Il restauro conservativo del contrabbasso Panormo*, p. 170. Regione Siciliana. Assessorato dei Beni Culturali, Ambientali e della Pubblica Istruzione. Dipartimento dei Beni Culturali, Ambientali e dell'Educazione Permanente, Palermo, 2008.
- [9] L. Colombo, in *Vernici e segreti curiosissimi – Cremona 1747*, p. 169. Cremonabooks Srl, Cremona, 1999.
- [10] J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, Oxford, seconda edizione, 1994.
- [11] W.H. Brown, C.S. Foote, *Chimica Organica*, EdiSES, Napoli, seconda edizione, 1999, p. 169.
- [12] J.-P. Echard, B. Lavédrine, *J. Cult. Herit.*, 2008, **9**, 420.
- [13] J. Nagyvary, *Chem. Eng. News*, 1988, **66**, 24.
- [14] J. Nagyvary, *Educ. Chem.*, 2005, **42**, 96.
- [15] J. Nagyvary, J.A. DiVerdi, N.L. Owen, H.D. Tolley, *Nature*, 2006, **444**, 565.
- [16] J. Nagyvary, R.N. Guillemette, C.H. Spiegelman, *PLoS ONE*, 2009, **4**, e4245.
- [17] J.-P. Echard, *Spectrochim. Acta B*, 2004, **59**, 1663.
- [18] A. Von Bohlen, F. Meyer, *Spectrochim. Acta B*, 1997, **52**, 1053.
- [19] A. Von Bohlen, *e-PS*, 2004, **1**, 23.
- [20] A. von Bohlen, S. Röhrs, J. Salomon, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**, 781.
- [21] J.-P. Echard, L. Bertrand, A. von Bohlen, A.-S. Le Hô, C. Paris, L. Bellot-Gurlet, B. Soulier, A. Lattuat-Derieux, S. Thao, L. Robinet, B. Lavédrine, and S. Vaiedelich, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2010, **49**, 197.
- [22] C. Seccaroni, P. Moiola, *Fluorescenza X – Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Nardini, Firenze, 2002.
- [23] P.J. Potts, M. West (edd.), *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry – Capabilities for In Situ Analysis*, RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [24] F. Caruso, S. Saverwyns, M. Van Bos, D.F. Chillura Martino, A.-E. Ceulemans, J. De Valck, E. Caponetti, *Micro-X-Ray Fluorescence Characterisation of the Varnish of Historical Low Countries Stringed Musical Instruments*, manoscritto in preparazione.