



VIII SCUOLA NAZIONALE DI DIDATTICA DELLA CHIMICA
"GIUSEPPE DEL RE"

Monica Gulmini

Chimica e Arte

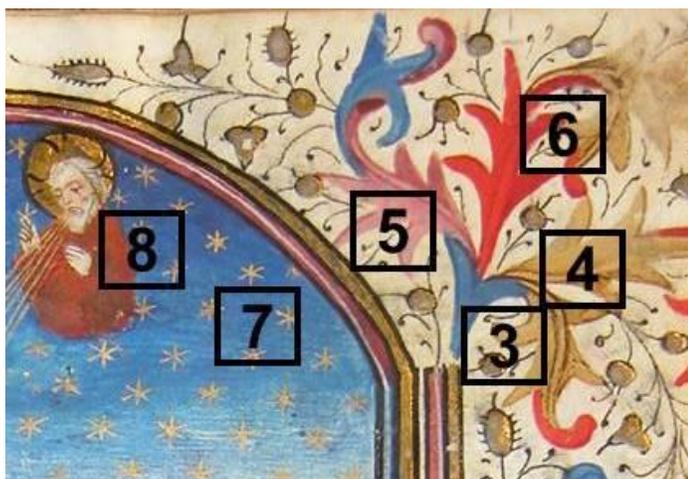
Fermo, 24 - 27 settembre 2023



UNIVERSITÀ
DI TORINO



Archeometria e Metodi Analitici per
Materiali Artistici, Storici e Archeologici



Il vetro

tra arte e scienza



Oggi



Trasparente o opaco, incolore o colorato, solubile in acqua o insolubile in ogni solvente, conduttore elettrico o isolante.

Può essere tagliato, lavorato, soffiato, trasformato nelle forme più delicate, o in lastre enormi, in fibre, in polvere....



Torre civica di Murano e «Cometa di Vetro»



Murano, tiratura di canne in vetro

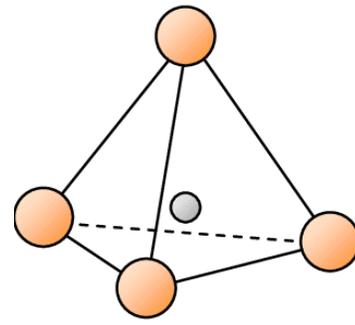
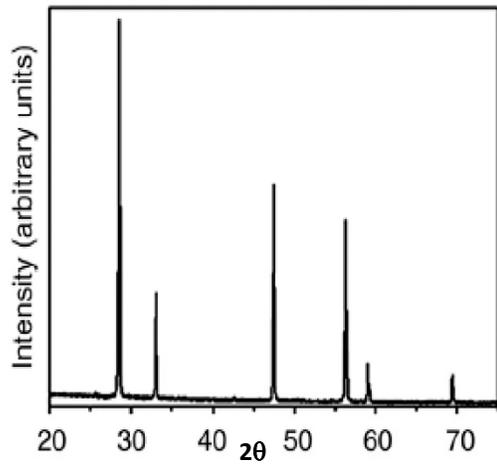
[\(photo credits\)](#)

Il vetro passa dallo stato solido a quello liquido diminuendo progressivamente la viscosità (e aumentandola nella trasformazione inversa).

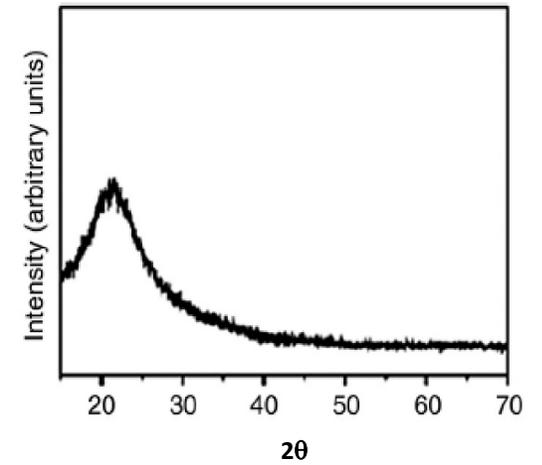


Murano, decorazione del vetro soffiato

[\(photo credits\)](#)

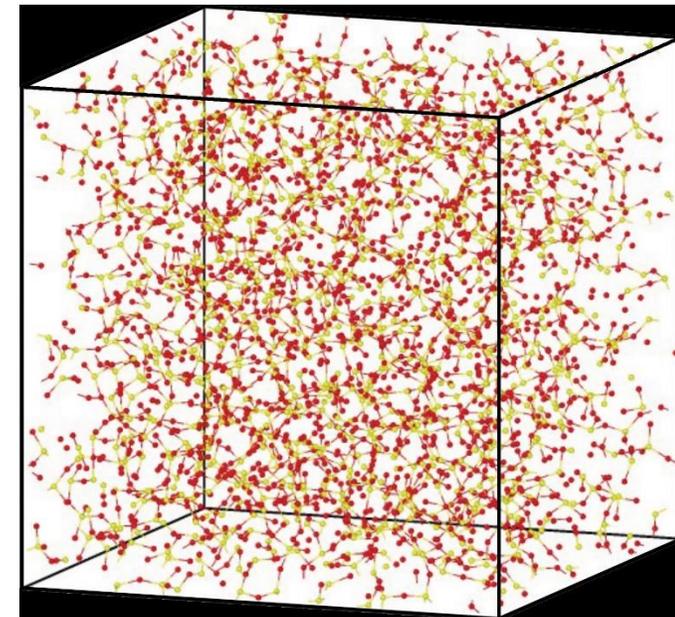
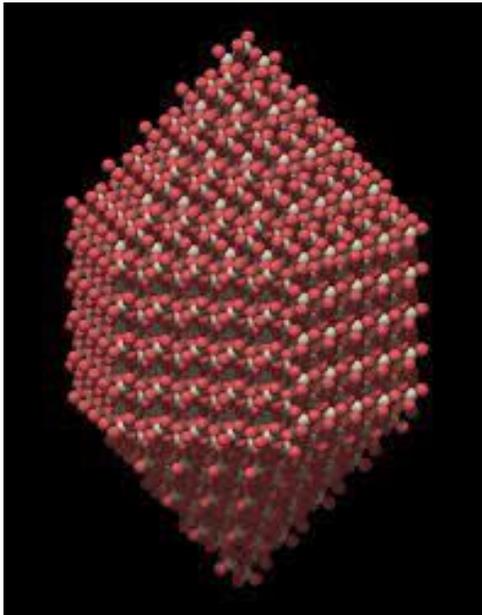


Silice (SiO_2)



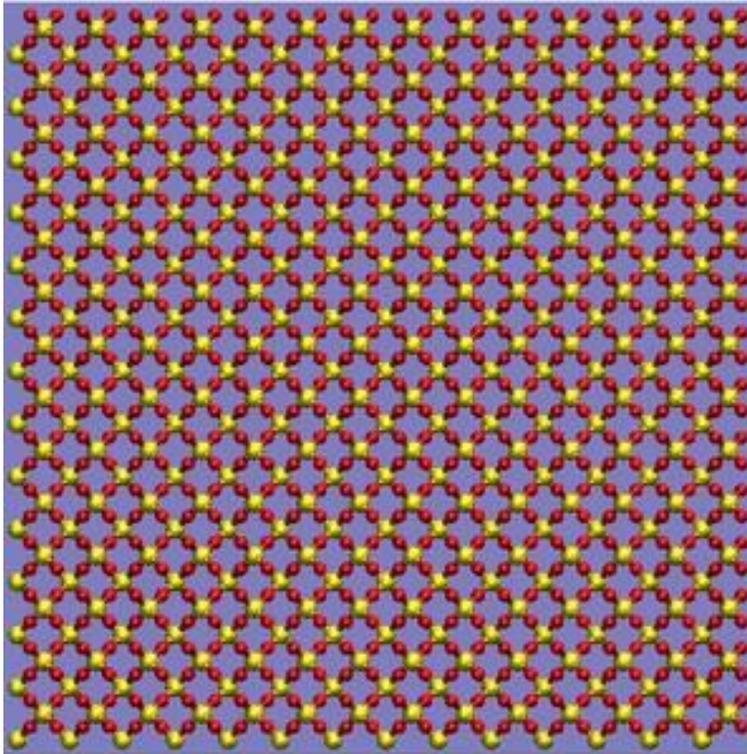
Struttura cristallina: unità strutturali disposte nello spazio secondo un reticolo definito e continuo, descritto da una successione regolare di *celle elementari*

Struttura amorfa (vetro): non è possibile individuare una cella elementare o un ordine delle particelle a lungo raggio (*random network*)



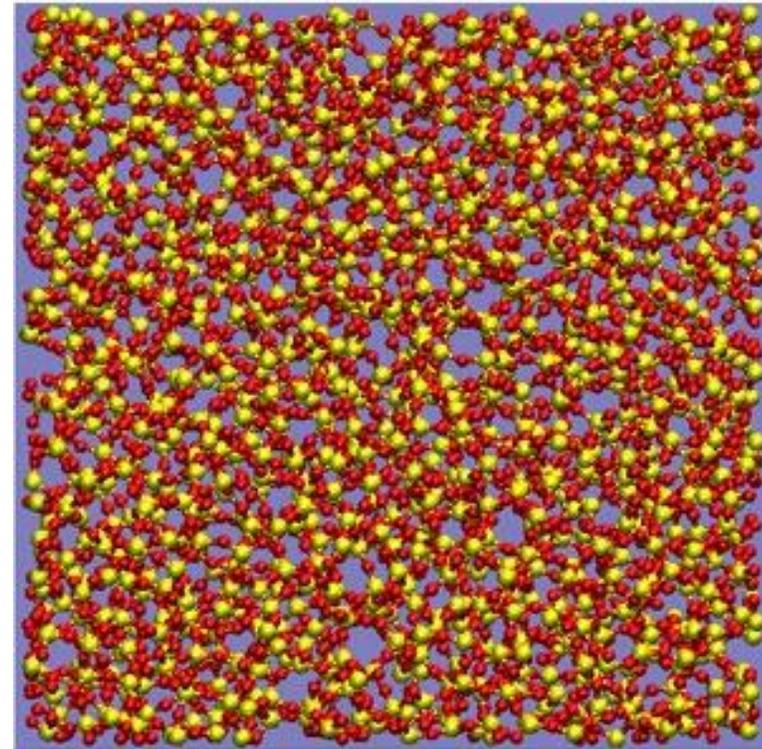
Da un punto di vista microscopico, il «vetro» è un SOLIDO AMORFO

Fusione/solidificazione
(T_f : temperatura di fusione)



(a) Crystalline silica

Rammollimento/irrigidimento:
(T_g : viscosità 10^{13} dPa s)



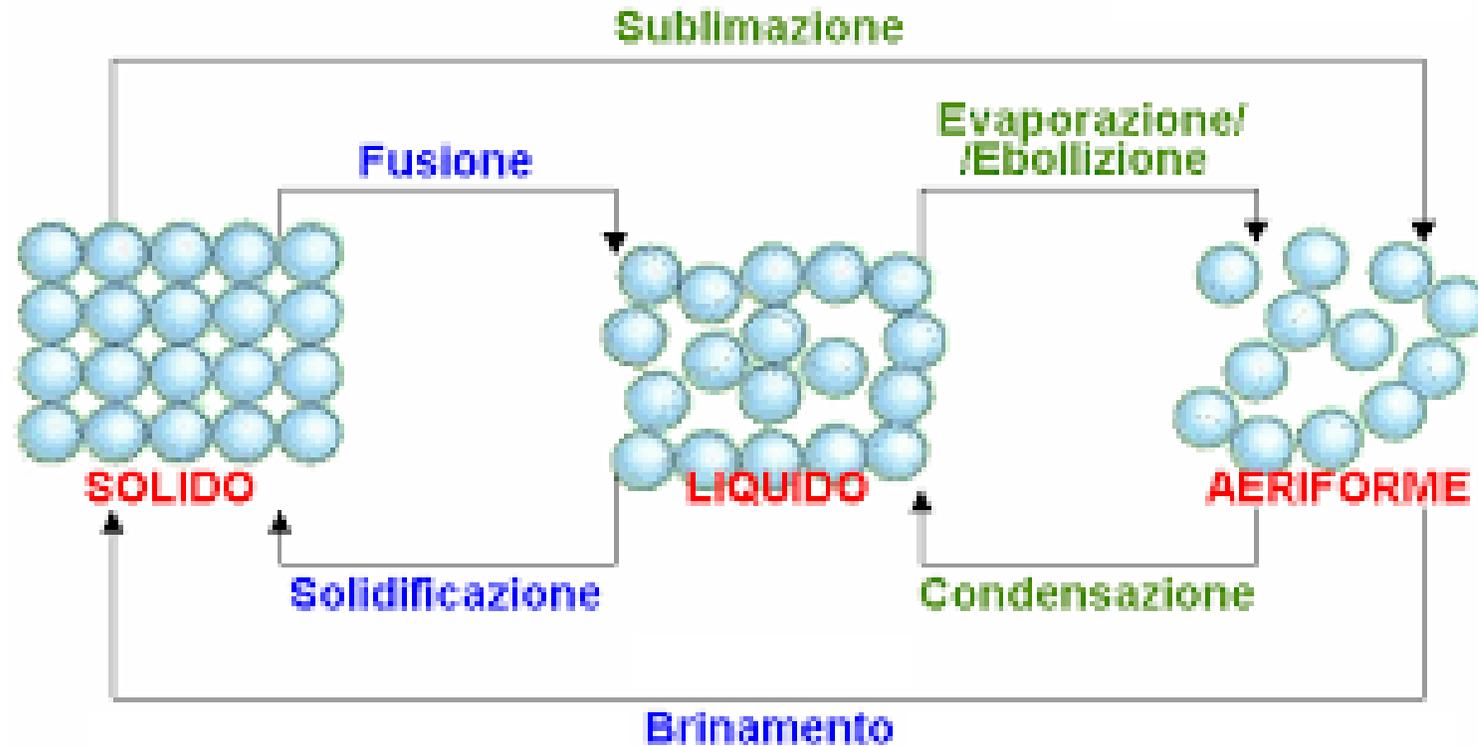
(b) Amorphous silica

Vetro: definizione

Il vetro è un **solido** che si forma per raffreddamento di un liquido senza sviluppo **fasi cristalline**.

N.B.: anche se i vetri a noi più familiari sono inorganici, la definizione è valida anche per materiali organici...

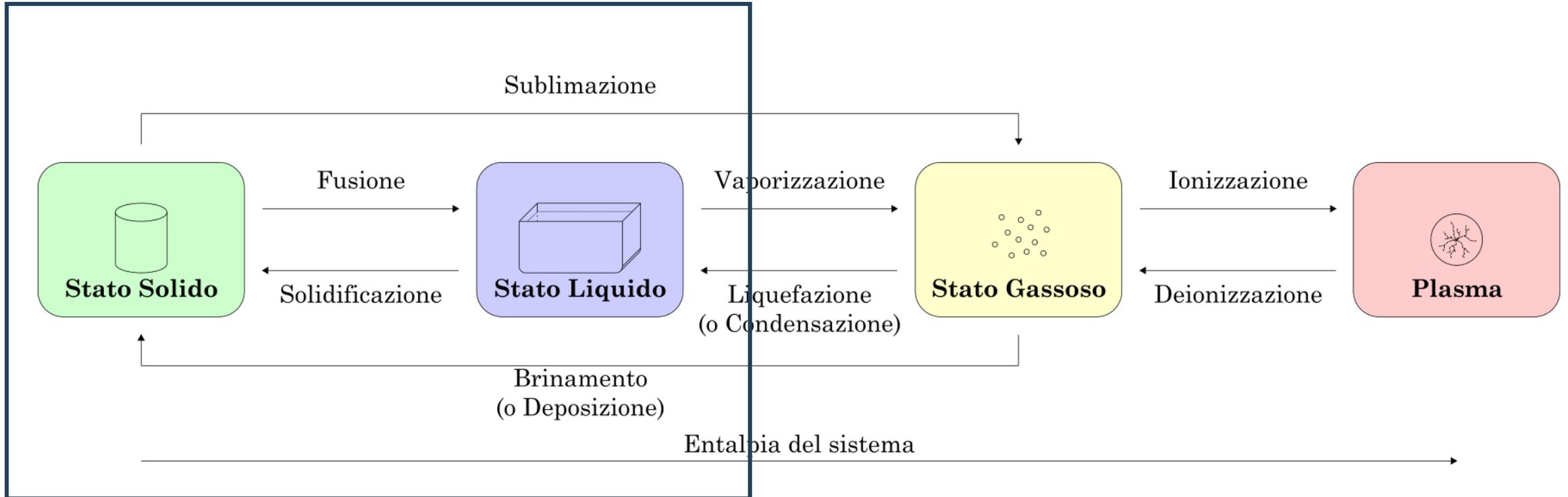
Spunti in aula: transizioni di fase



Rappresentazione delle transizioni di fase e terminologia

[\(photo credits\)](#)

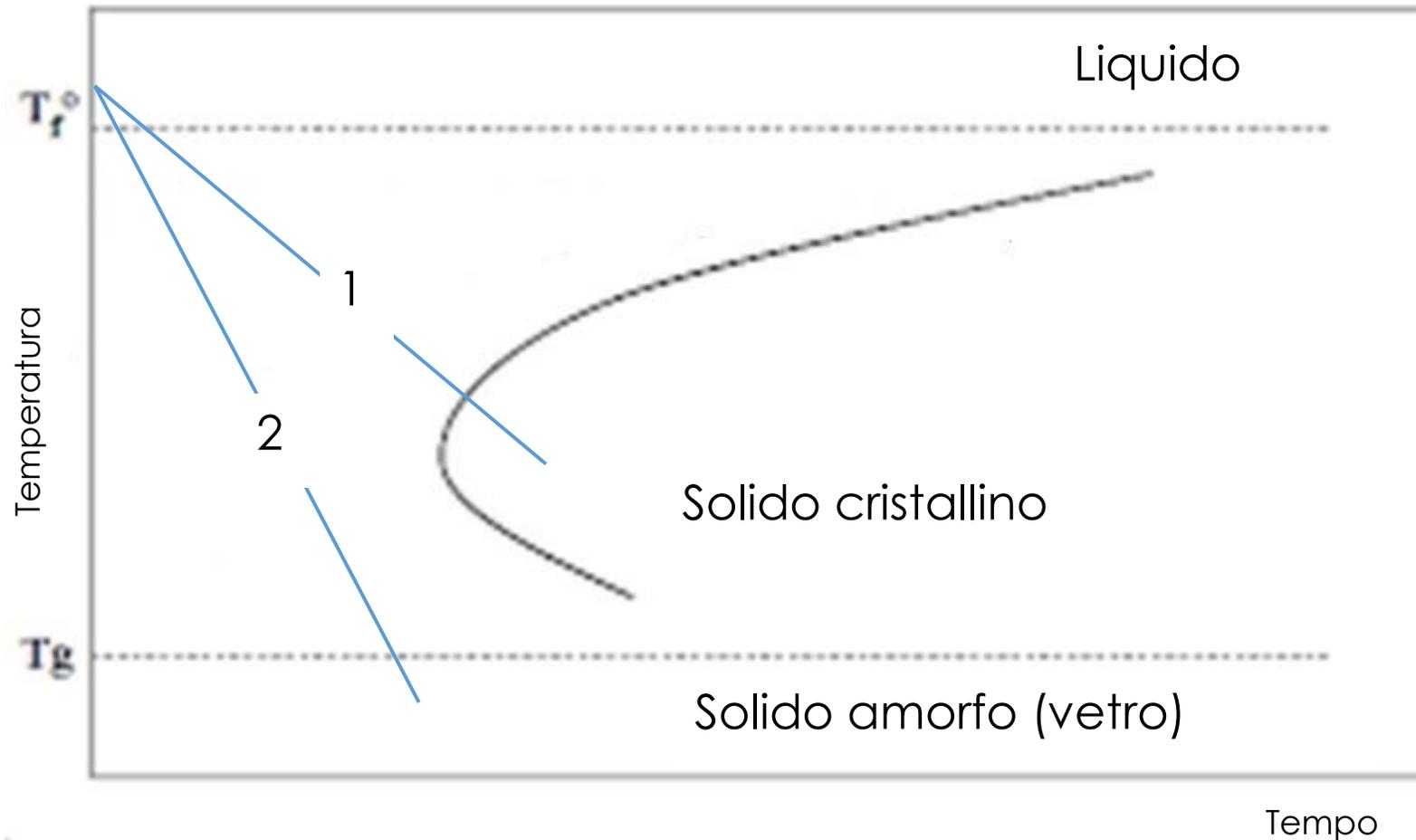
Spunti in aula: transizioni di fase



Nel passaggio di fase liquido – solido possiamo ottenere due tipi di solido: cristallino o amorfo in **funzione dell'effetto congiunto di fattori termodinamici e cinetici.**

Spunti in aula: termodinamica e cinetica

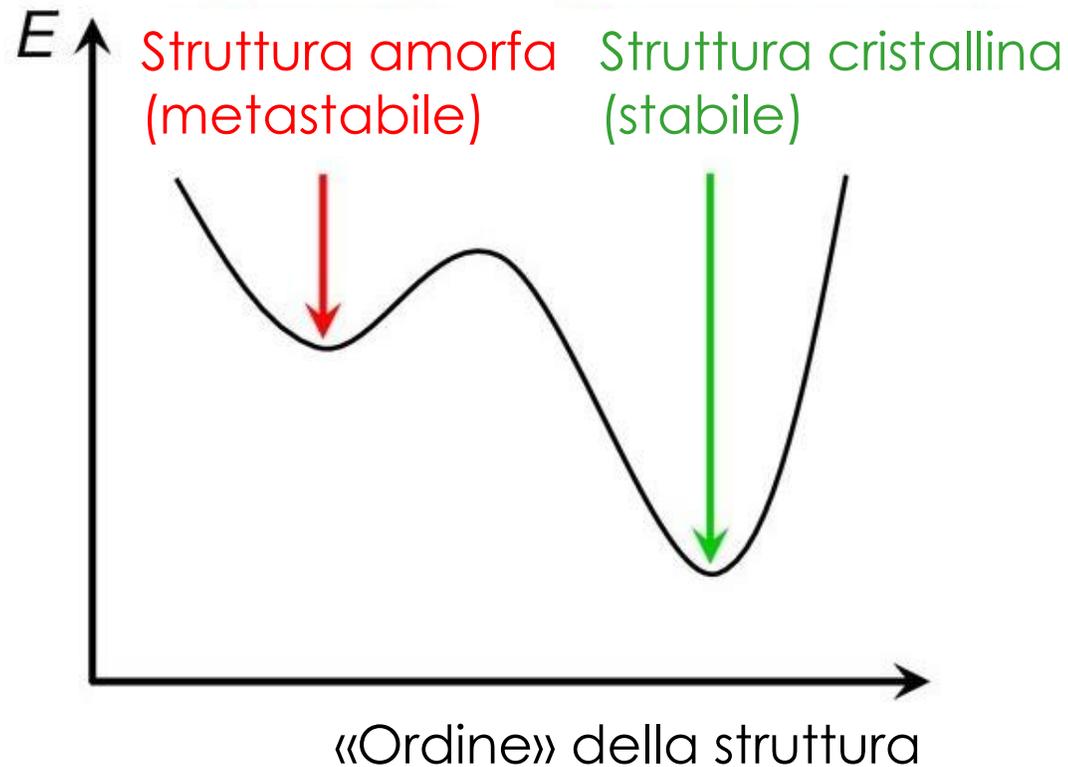
Curva di Bain o diagramma TTT



Spunti in aula: termodinamica e cinetica

Termodinamica:

La struttura amorfa è metastabile rispetto alla corrispondente struttura cristallina. Le unità strutturali si possono ri-arrangiare per raggiungere l'energia minore se viene lasciato loro abbastanza tempo e calore (energia termica).



Un vetro naturale: l'ossidiana



Frammento di ossidiana e punta di freccia

[\(photo credits\)](#)

L'ossidiana si forma sulla superficie di una colata lavica, in cui il raffreddamento può essere sufficientemente veloce per inibire lo sviluppo di fasi cristalline.

E' stata utilizzata dall'uomo per vari usi fin dalla preistoria.

In quanto vetro, si tratta di un materiale metastabile che col tempo si trasforma in rocce cristalline a grana fine.

Per questo motivo le ossidiane pre-Miocene sono molto rare, avendo perso la struttura amorfa a favore di quella cristallina (a energia minore).

MIOCENE: 5,332–20,03 Ma

Non solo vetri naturali...



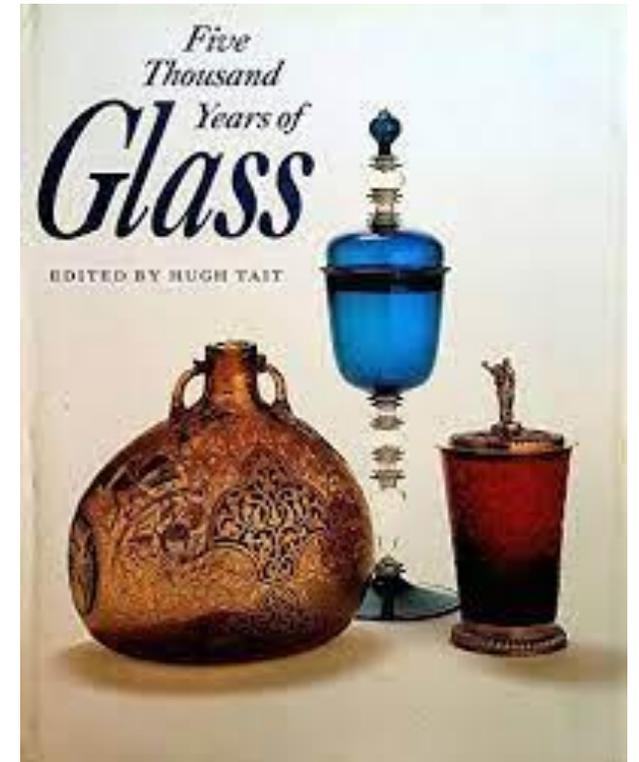
Piastrelle invetriate da Susa. J. Halum



Vetrata del castello di Sulkowski (Polonia).



Skyphos in vetro cammeo.
Getty museum.

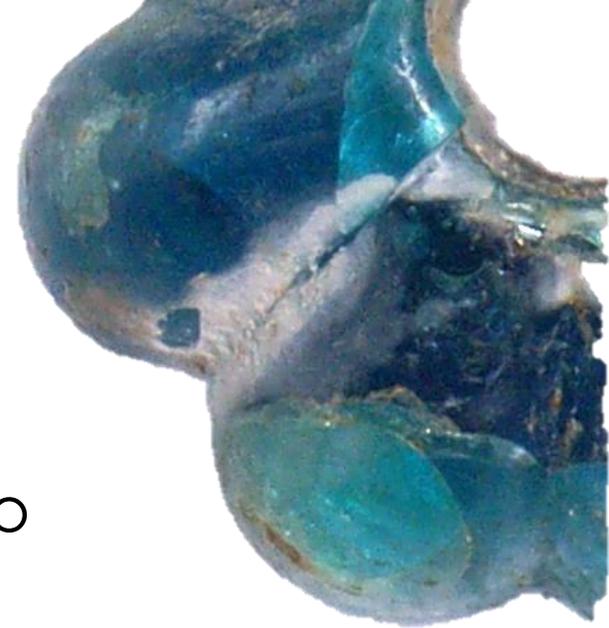


VETRO (linea del tempo)

III millennio a.C. in Mesopotamia ed Egitto

II millennio a.C. primi oggetti cavi

I secolo a.C. soffiatura (da materiale d'élite a uso comune)



W. H. Zachariasen

THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS

J. Am. Chem. Soc., 1932, 54 (10), pp 3841–3851 (1932)

Vetrificanti o formatori di reticolo (Network formers):

elementi con coordinazione piccola (≤ 4) e intensità di campo tra 1,4 e 2 N/m (piccolo raggio e carica elevata: Si, B, P, Ge, As).

Gli ossidi di questi elementi costituiscono la componente che genera il vetro.

Modificatori di reticolo (Network modifiers):

Elementi con numero di coordinazione ≥ 6 e intensità di campo tra 0,1 e 0,4 N/m (grande raggio e carica bassa: Na, Ca, Ba, K).

Gli ossidi di questi elementi non danno origine a vetri, ma possono essere presenti in un vetro come componenti minoritarie.

Intermedi (Network intermediates):

Elementi con coordinazione tra 4 e 6 e intensità di campo tra 0,5 e 1 N/m (Al, Li, Zn, Mg, Pb).

Gli ossidi di questi elementi non danno origine a vetri di per sé, ma si uniscono al reticolo vetroso se mescolati a ossidi vetrificanti.

Plinio il Vecchio (*Naturalis Historia*) racconta di una carovana di mercanti fenici di ritorno dall'Egitto con un carico di natron (soda naturale usata per la tintura delle lane), che si accampò nei pressi della foce del fiume Belus. Adoperarono grossi pezzi del loro carico per costruire i bracieri e appoggiarvi le pentole per cucinare. Alla mattina, al posto del natron, trovarono blocchi lucenti che parevano gemme enormi. Essi si gettarono in ginocchio credendo che un genio sconosciuto avesse fatto il miracolo, ma il capo della carovana ordinò di riaccendere i fuochi e presto una colata di liquido fuoriuscì dalle ceneri. Prima che solidificasse, plasmò con un coltello quel liquido e ne formò un'ampolla meravigliosa.

Il vetro era scoperto!

Vetrificante (SiO_2):

QUARZO

T di fusione del quarzo: 1712 °C



Vetro di silice



T di lavorazione del vetro di silice: oltre 1700 °C

T di lavorazione del «vetro»: 870-1040 °C

IL «VETRO» NON È FATTO

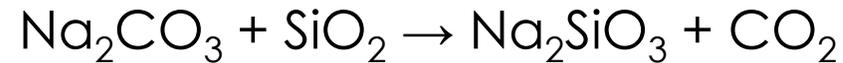
DI SOLA SILICE!

Alcali (K_2O and Na_2O , da carbonati)

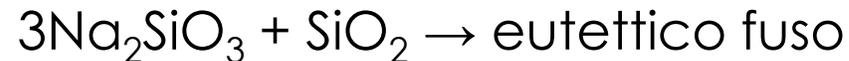
FONDENTI

Fondenti – meccanismo di azione

1) La silice polverizzata e i composti fondenti vengono mescolati e scaldati per fare avvenire reazioni che generano a loro volta prodotti solidi cristallini. Per esempio, nel caso di silice (vetrificante) e carbonato sodico (fondente) la reazione avviene in fornace tra 500 e 750 °C:



2) I prodotti della reazione vengono raccolti e mescolati con altra silice in proporzioni specifiche al fine di ottenere una miscela eutettica che fonde a 780° C:



Il liquido, solidificando, dà origine ad un vetro

Fondenti di origine vegetale (ceneri)

Piante alofitiche (costiere)

Famiglia Chenopodiacea, genere *Suaeda*, *Salicornia* o *Salsola*

Le ceneri sono ricche in carbonato di sodio, con piccola quantità di carbonati di Mg, Ca, K

Producono **VETRI SODICI**



Salicornia europea



Salsola soda

	Na ₂ O%	K ₂ O%	CaO%	MgO%
HMG	15-20	3-4	2	3-8

On the composition of the ashes used for glass making :

C. Jackson et al., Archaeometry, 47, 2005, 781-795

M.S. Tite, Journal of Archaeological Science, 33, 2006, 1284-1292

Fondenti di origine minerale (evaporiti)

Sedimenti di acque salmastre, producono **VETRI SODICI**



- Egypt:
 - Wadi Natrun (northwest of Cairo)
 - Al-Barnuj (western delta)
 - At-Tarabya (eastern delta)
 - Al-Kab (Upper Egypt)
 - Bi'r Natrun (toward Darfur)
- Lake Van (Armenia)
- Lake Pikrolimni (Macedonia)
- Jabbul Lake (Syria)



Horseshoe-shaped structures at the southeastern end of Lake Fazda: a view looking towards the south-east. From: Shrothland et al. 2011



The inner crater (caldera) of Mount Emi Koussi (Tibesti, Chad). Mineral precipitation (natron) on the ground is visible. Stefan Trungen

	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{K}_2\text{O}\%$	$\text{CaO}\%$	$\text{MgO}\%$
Evaporites	15-20	<1	5-10	<1

On the composition of the evaporites used for the production of glass, see:
 A.J. Shortland, *Archaeometry*, 46, 2004, 497-516
 A.J. Shortland et al., *Journal of archaeological science*, 33, 2006, 521-530
 A.J. Shortland et al., *Archaeometry*, **, 2011 **-* (published on line)

Fondenti di origine vegetale (ceneri)

Alberi e arbusti continentali

Le ceneri sono ricche in carbonato di K, e contengono anche piccole quantità di carbonato di Ca, P, S, Mg, Mn

Producono **VETRI POTASSICI**



Faggio



Quercia



Felce

Silice + fondenti = «vetro»?

NO

**Il vetro costituito da soli
SILICE e FONDENTI
è solubile in acqua!**



STABILIZZANTI

Limitano fortemente l'effetto dell'umidità sul
vetro rendendolo un materiale stabile e
duraturo



CaO, da carbonati

STABILIZZANTE

CaCO_3 (apporta anche Mg e Sr, vicarianti di Ca)



Naturalmente contenuto nella sabbia calcarea

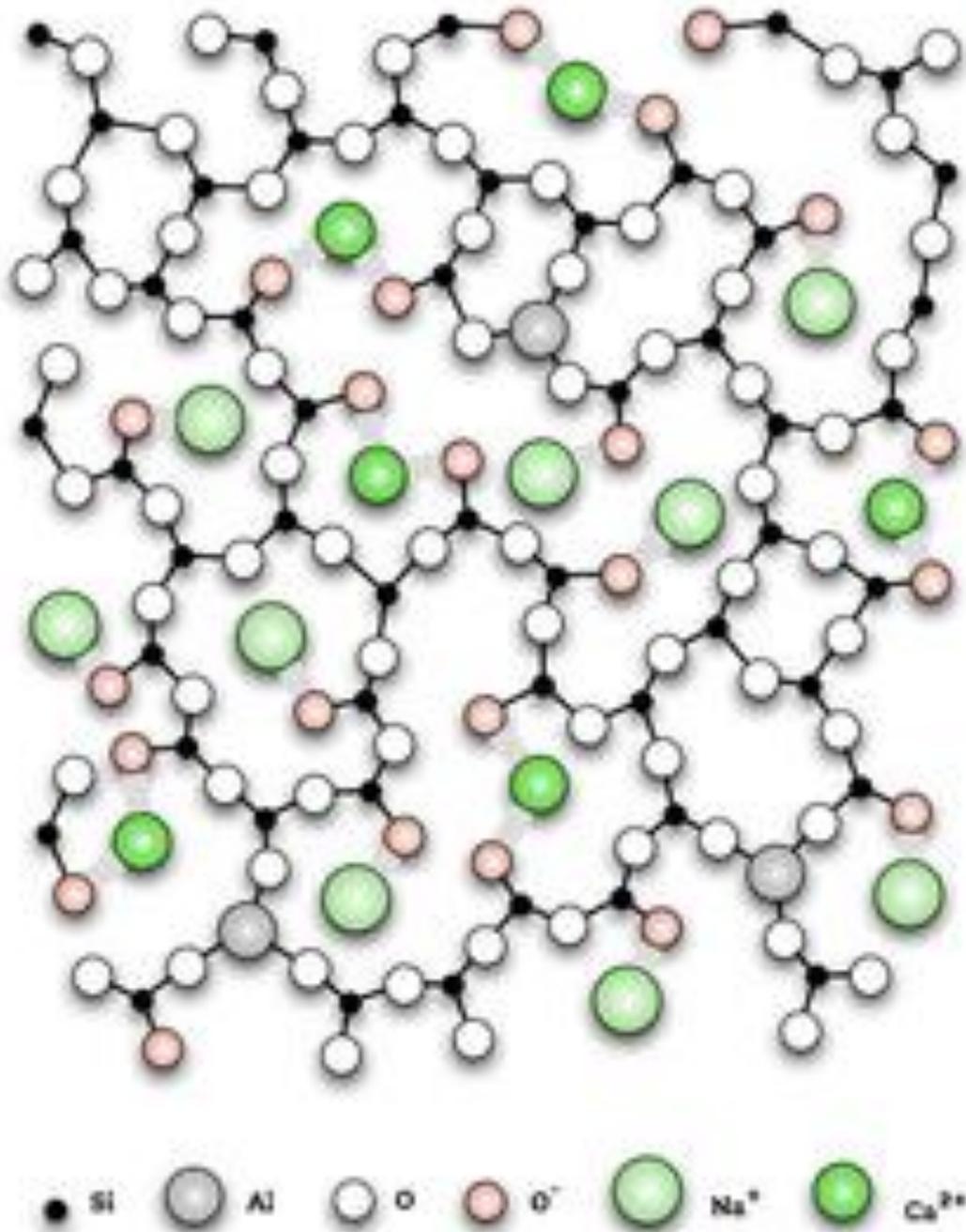
Naturalmente contenuto nelle ceneri

Aggiunto alla “ricetta” in forma di rocce calcaree o conchiglie

Il «vetro»

La struttura vetrosa è generata dai tetraedri di silice (il vetrificante). Alcuni elementi «intermedi» presenti come impurezze nelle materie prime (alluminio, in grigio nella figura) possono sostituire l'atomo di Silicio al centro dei tetraedri contribuendo alla formazione del reticolo vetroso.

I legami tra i tetraedri sono interrotti alla presenza degli IONI MODIFICATORI. Nella figura sono presenti Na^+ (fondenti) e Ca^{2+} (stabilizzanti). Nei punti in cui sono presenti gli ioni modificatori gli atomi di ossigeno, che non fungono più da ponte tra i tetraedri, acquistano una carica negativa (in rosa nella figura)



Principali tipi di vetro

(classificazione in base alla composizione)

1) Sodico (vetro comune, soda-lime, sodico-calcico)

Vetrificante: silice

Fondente: ioni sodio

Stabilizzante: ioni calcio

2) Potassico (woodash)

Vetrificante: silice

Fondente: ioni potassio

Stabilizzante: ioni calcio

3) Ad alcali misti

Vetrificante: silice

Fondente: ioni potassio e ioni sodio

Stabilizzante: ioni calcio

4) Al piombo

Vetrificante: silice e ossido di piombo (>24%)

Fondente: ioni sodio o ioni potassio

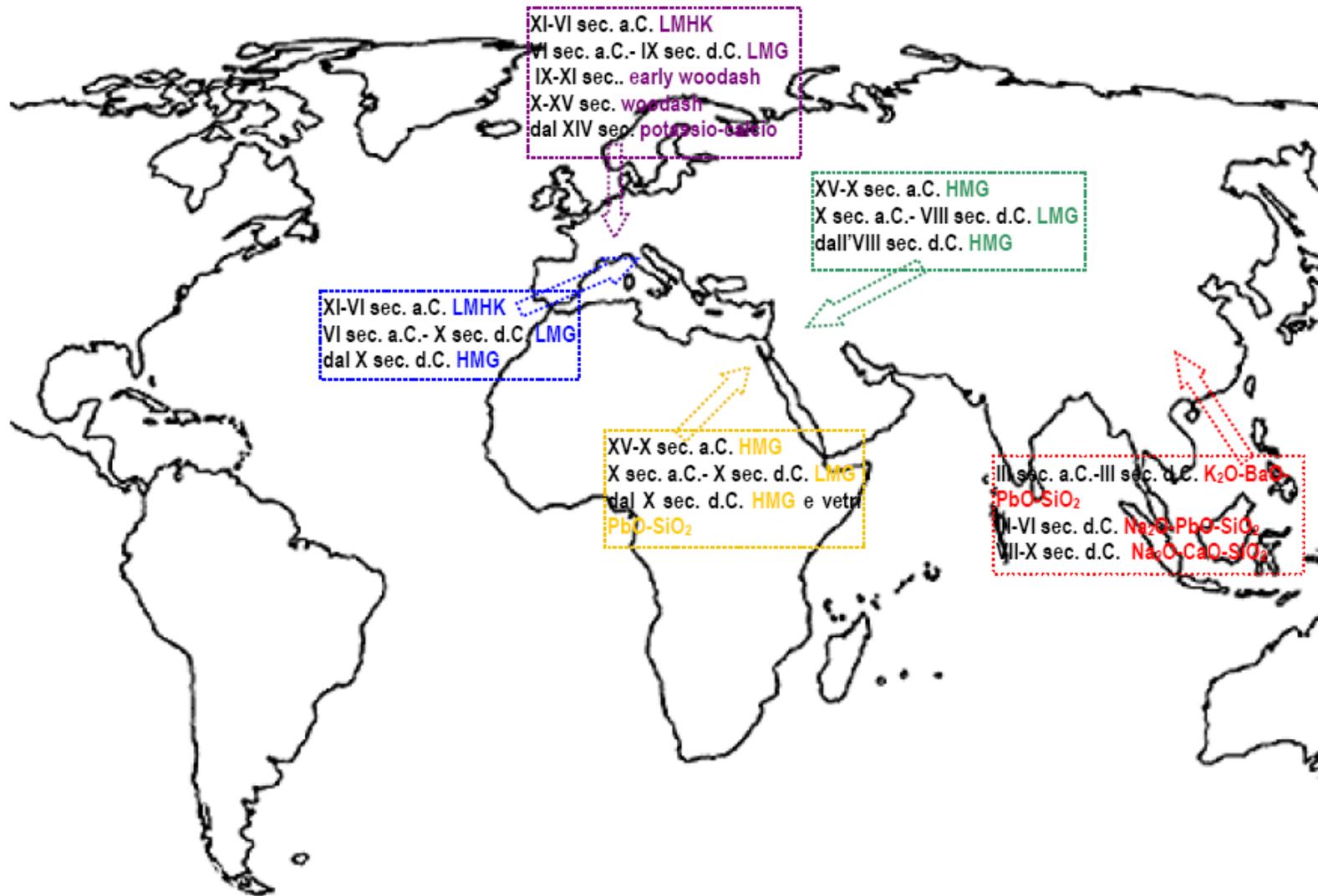
Stabilizzante: ioni calcio

5) Bario-piombo (in Cina, IV-II sec AC)

Vetrificante: silice e ossido di piombo

Fondente: (ioni potassio)

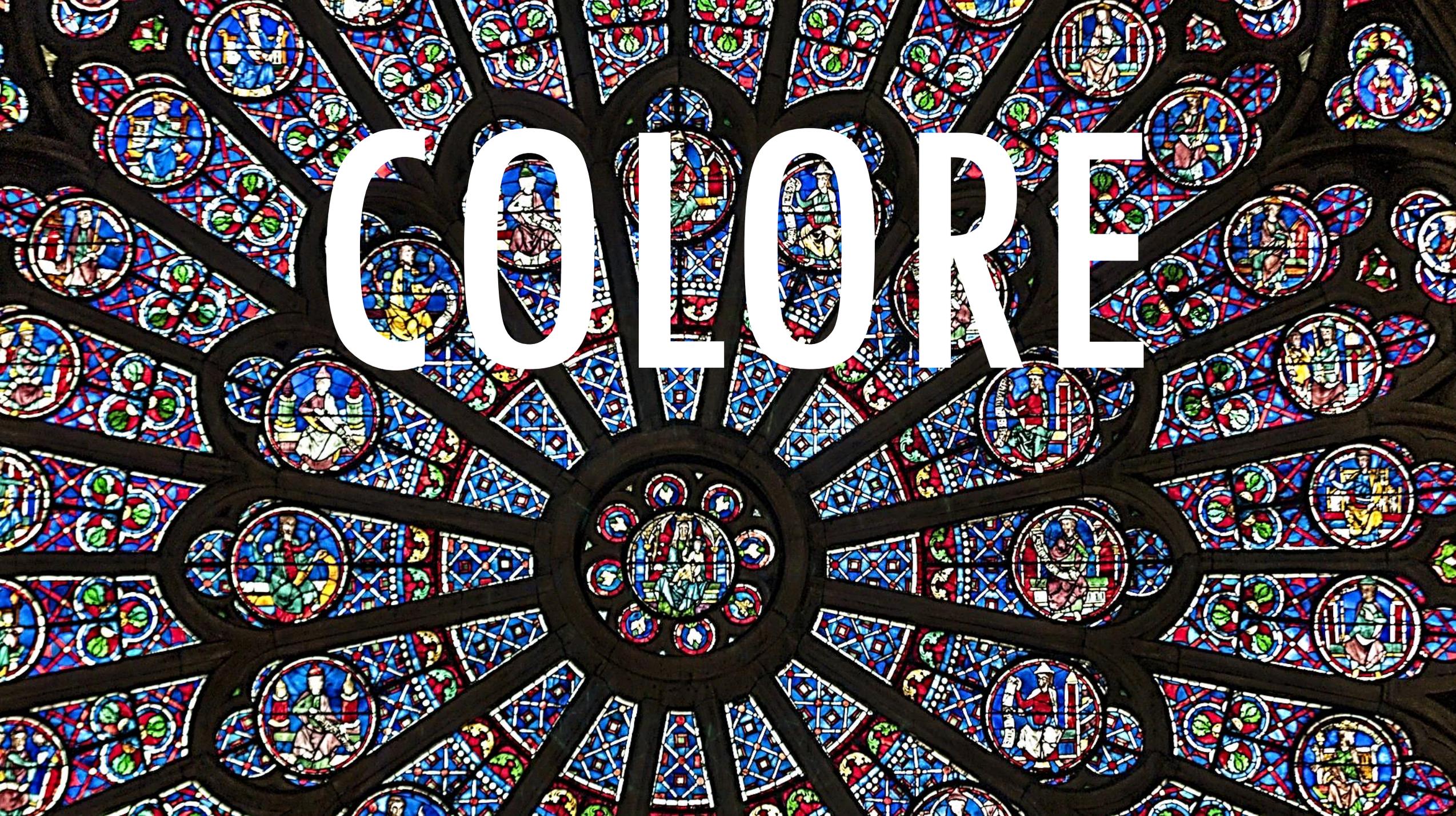
Stabilizzante: ioni bario



Le materie prime
 impiegate lasciano
 nel vetro la loro
impronta
composizionale,
 che è caratteristica
 di produzioni
 legate a specifiche
 aree/periodi

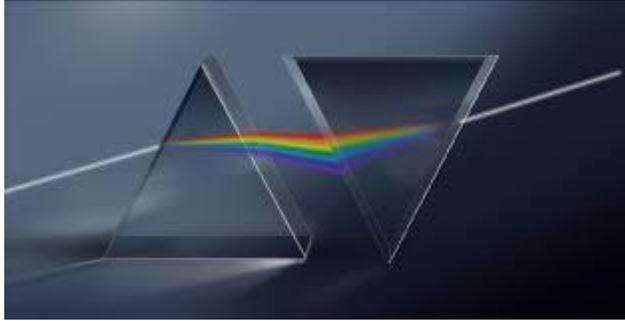
Spunti in aula:

- Trasformazioni chimiche nella storia dell'uomo
- Miscele eutettiche
- Chimica «in laboratorio» (composti: SiO_2 , NaCO_3 ...) e chimica «nella realtà» (sabbia, ceneri, conchiglie).

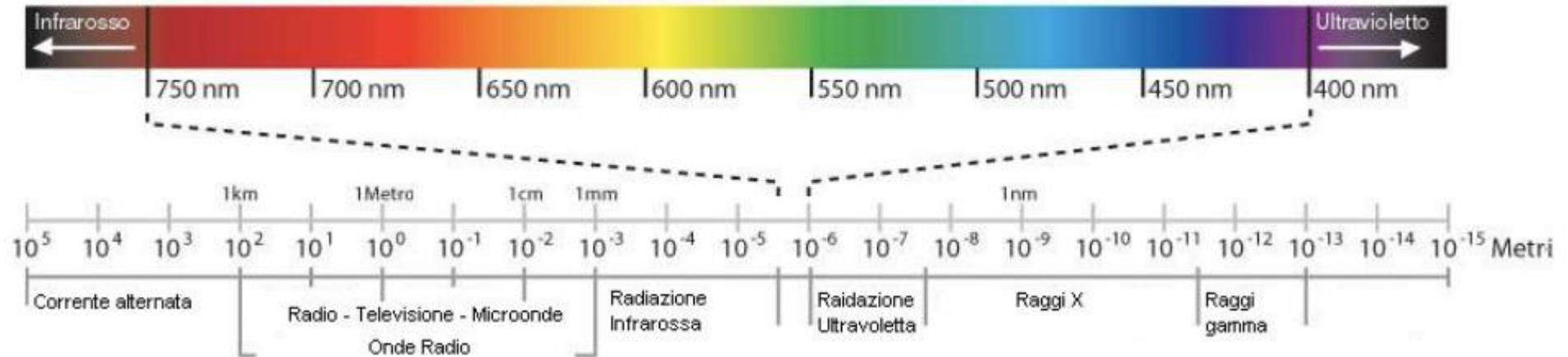


COLORE

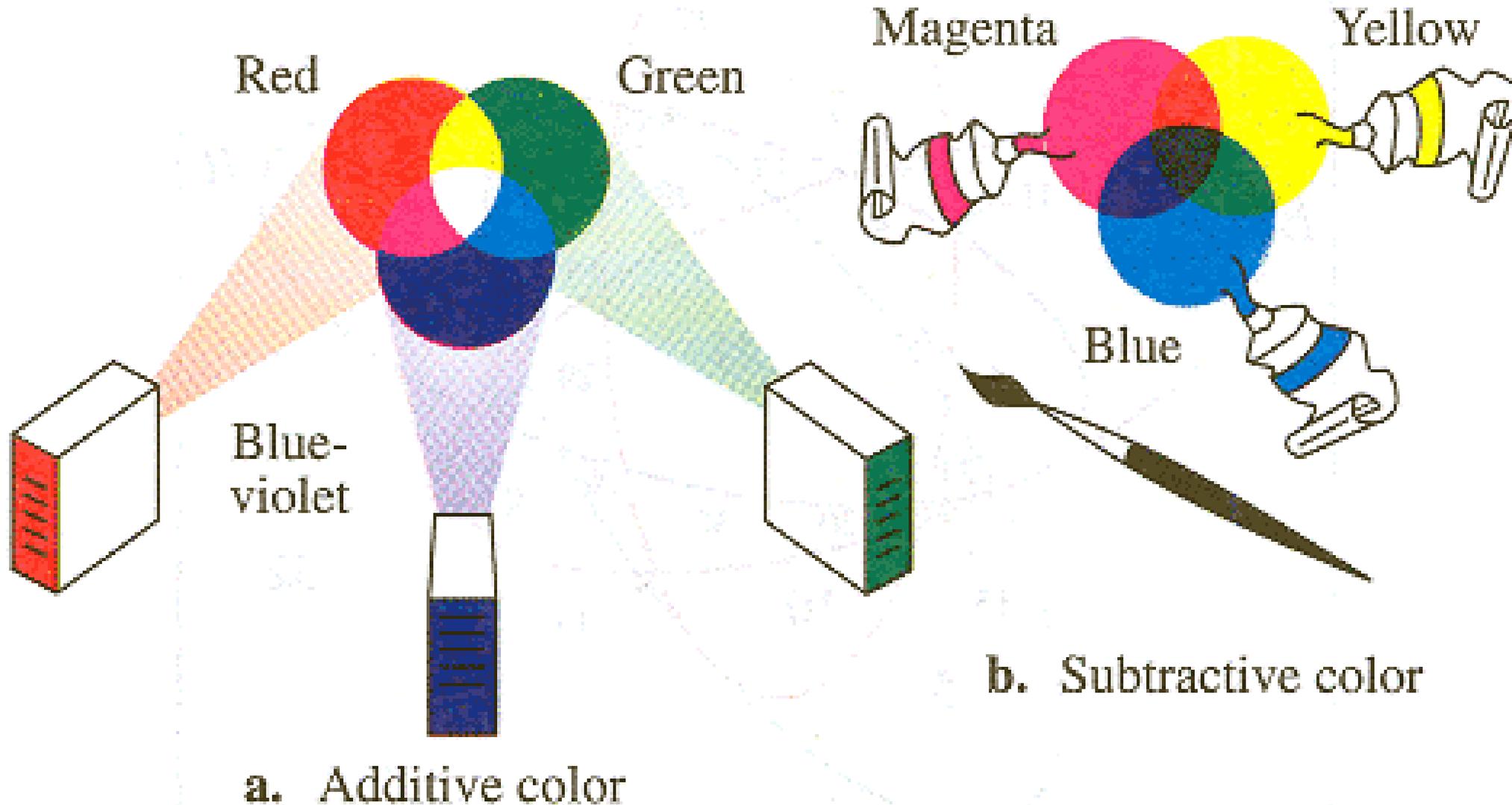
Prerequisiti: luce visibile



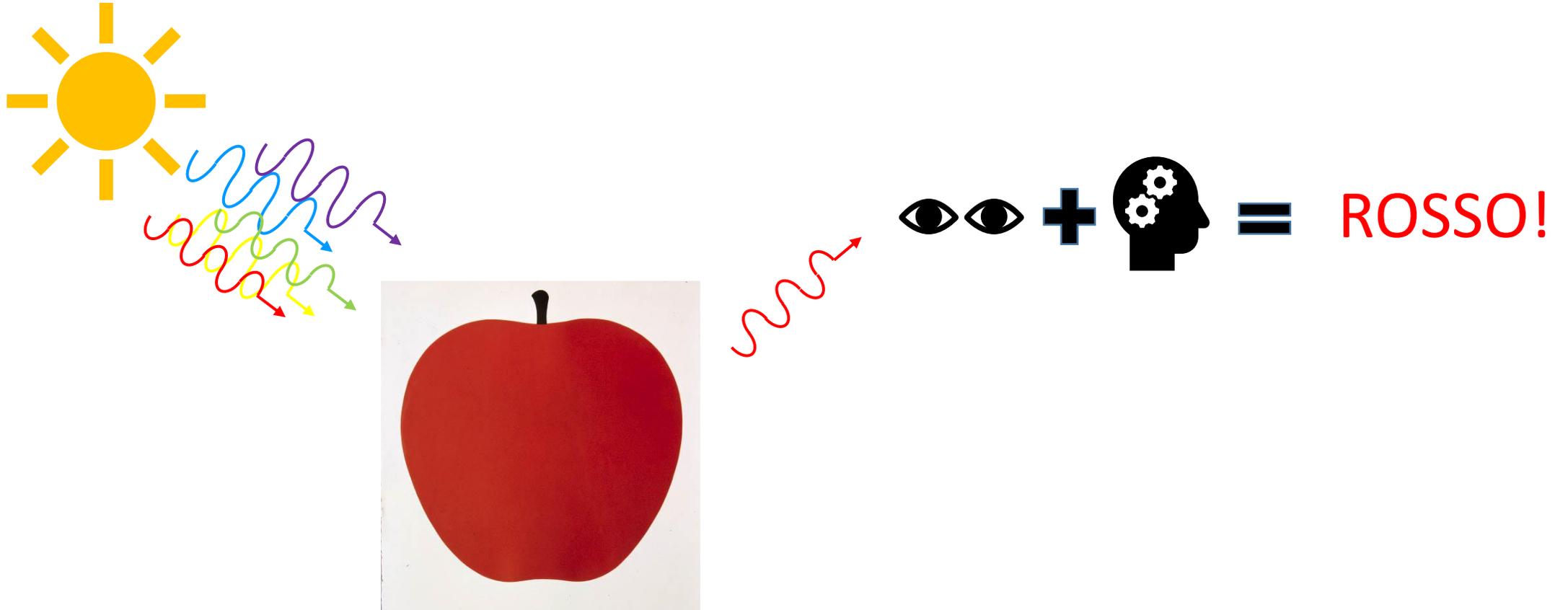
Spettro di luce visibile all'occhio umano



Prerequisiti: distinzione tra sintesi additiva e sottrattiva



Prerequisiti: sintesi sottrattiva

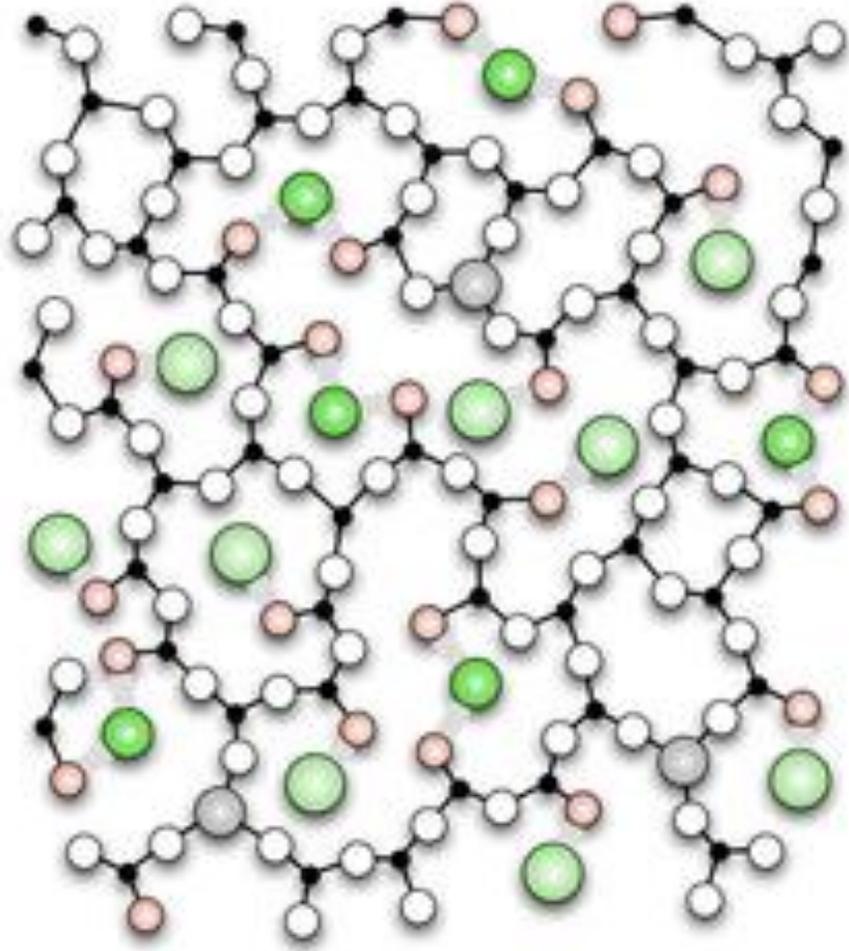


COLORANTI

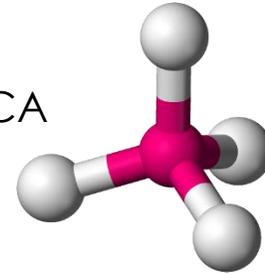
- Ioni di elementi di transizione disciolti nella matrice vetrosa
- Plasmoni localizzati (Cu, Au, Ag)



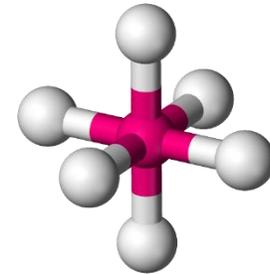
Il «vetro» a base di silice



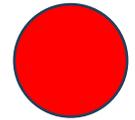
Atomi formatori di reticolo -
COORDINAZIONE TETRAEDRICA



Ioni modificatori:
COORDINAZIONE OTTAEDRICA

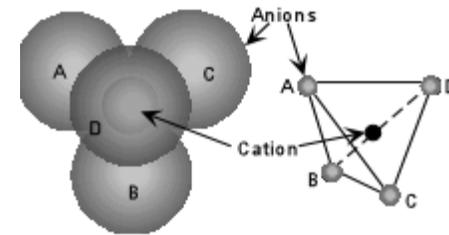
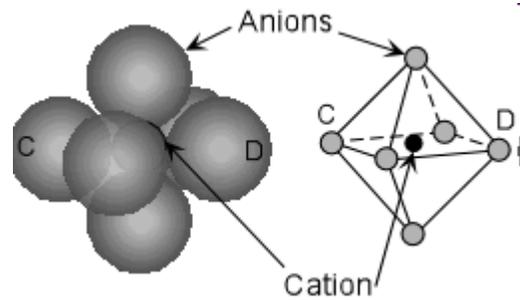
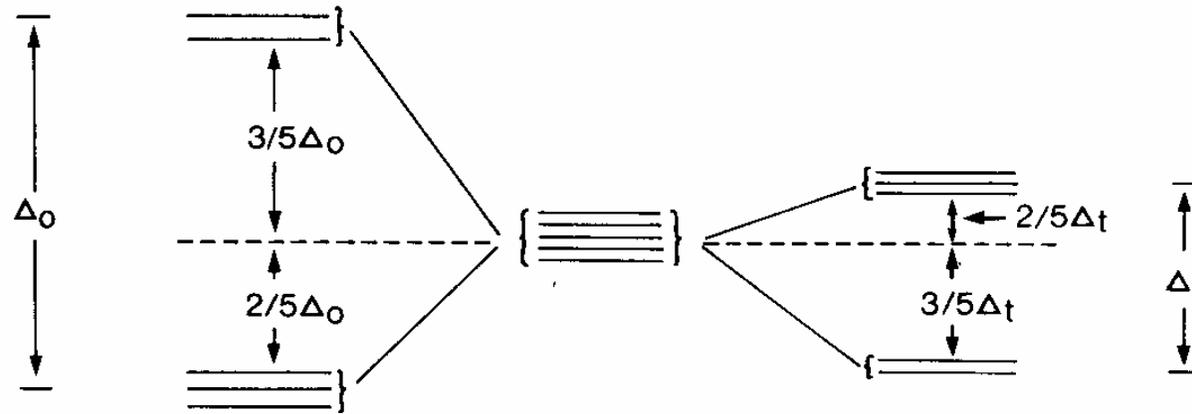


Coloranti nei vetri: ioni disciolti

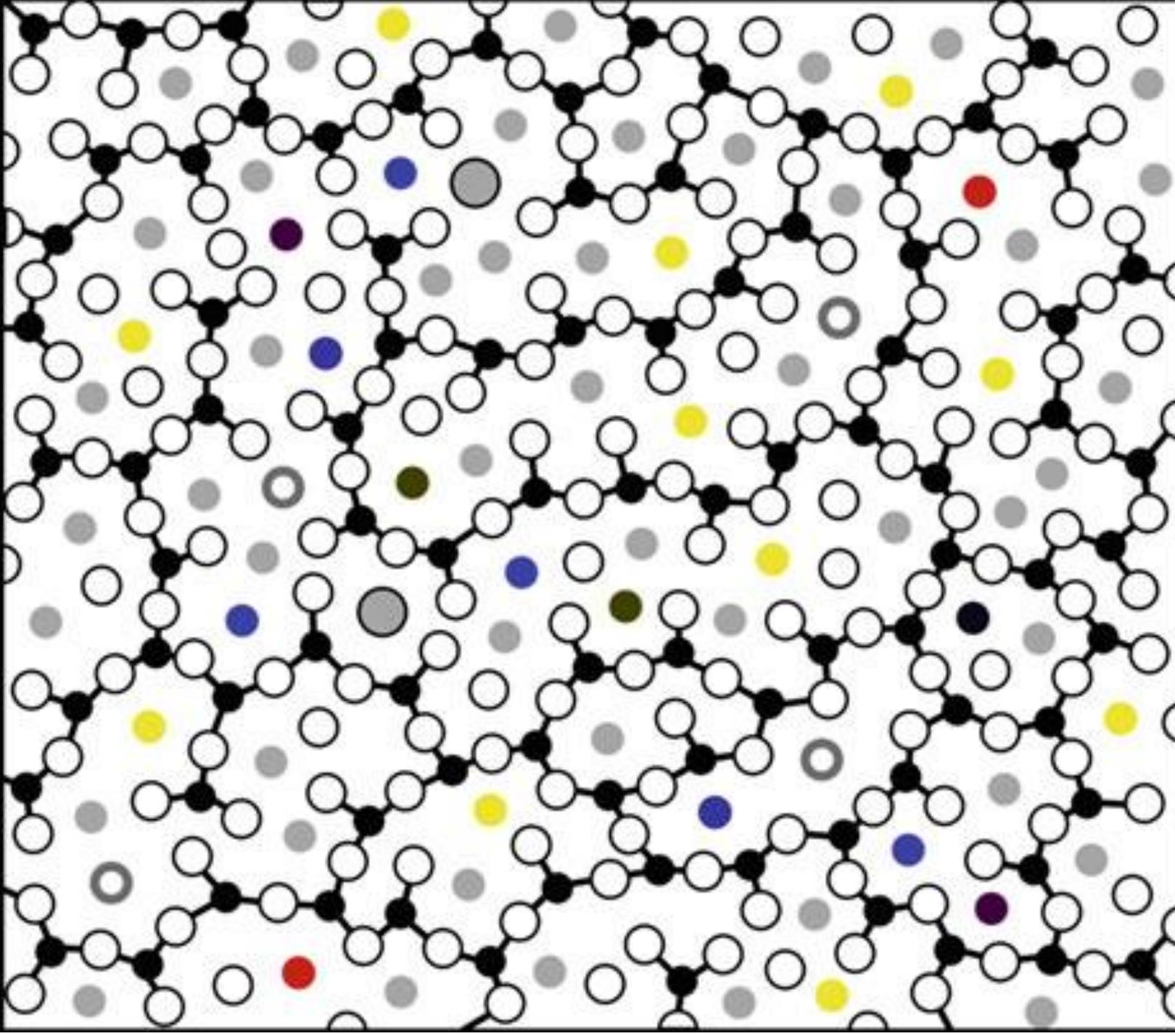


Posizione modificatore
coordinazione ottaedrica

Posizione formatore
coordinazione tetraedrica



Glass structure



- oxygen
- silicon
- sodium
- calcium
- copper
- iron
- aluminium
- antimony
- manganese
- magnesium
- potassium

Seth C. Rasmussen, *How Glass Changed the World*, 2012

Coloranti nei vetri: ioni disciolti

Modificatore (ottaedrica)

Fe(II) blue-green

Fe(III) yellow

Co(II) pink

Cu(II) blue

Mn(III) -

Formatore (tetraedrica)

Fe(II) -

Fe(III) yellow-brown

Co(II) blue

Cu(II) brown

Mn(II) purple

DANNO COLORE SENZA INIBIRE LA TRASPARENZA

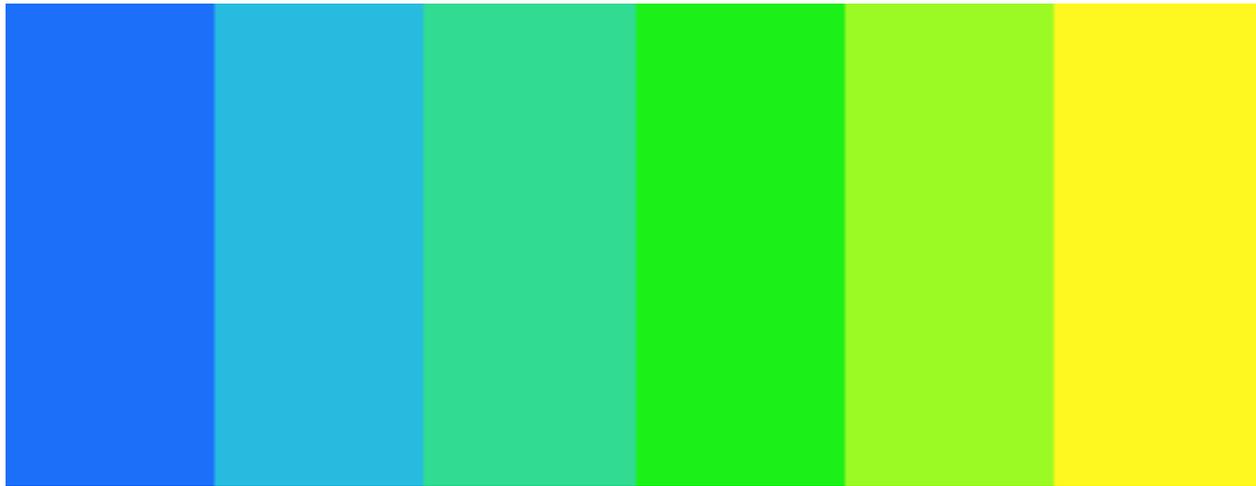
I protagonisti del colore:

gli ioni ferro

Fe (II)
blu



Fe (III)
giallo

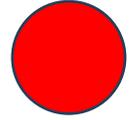


...ma anche grigio o nero in
presenza di ioni Mn(III)

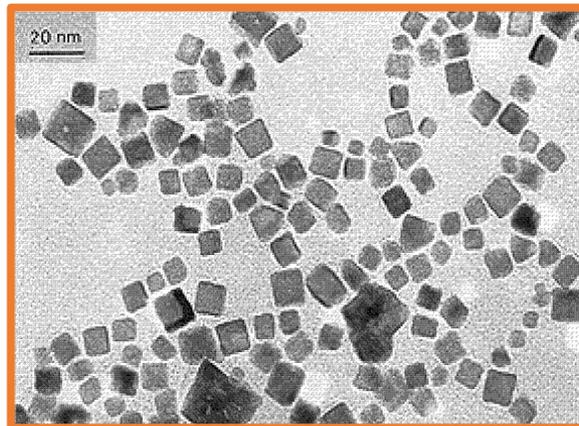
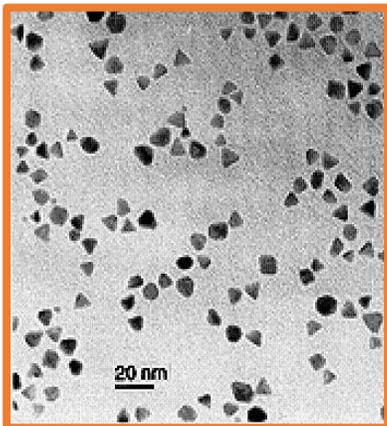
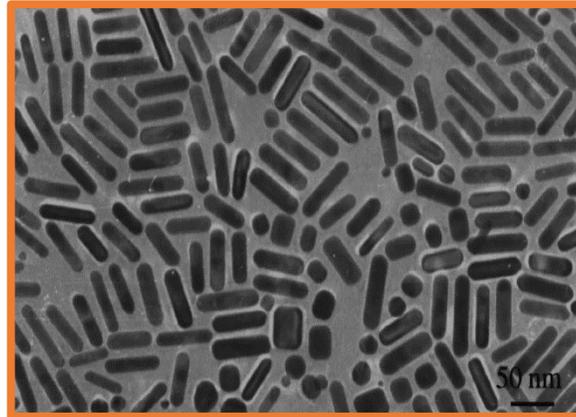
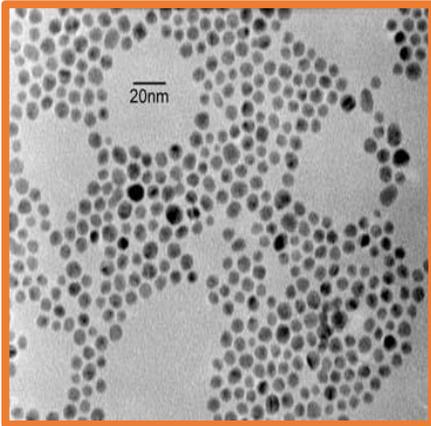
Vetro incolore: decoloranti



Coloranti nei vetri: plasmoni localizzati



I plasmoni localizzati si manifestano nei nanocristalli di metalli con almeno una dimensione inferiore a **100 nm**.



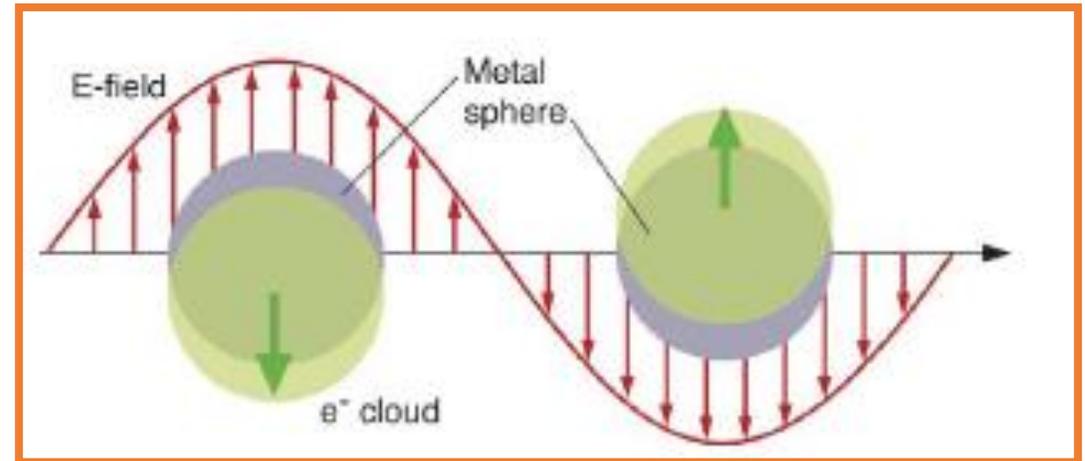
1 nm rappresenta una collezione di pochi atomi o molecole. Su questa scala:

- le proprietà di un materiale non sono né quelle dei singoli costituenti né quelle del *bulk*
- le proprietà dipendono fortemente dalle dimensioni e dalla forma
- gli effetti di superficie sono dominanti

Coloranti nei vetri: plasmoni localizzati

Quando investiti da un'onda elettromagnetica, gli elettroni di conduzione di un corpo metallico oscillano liberamente alla cosiddetta **FREQUENZA DI PLASMA** e il metallo appare come una superficie **RIFLETTENTE**.

Quando sono **INTRAPPOLATI IN UN VOLUME DI DIMENSIONI NANOMETRICHE**, la loro capacità di movimento è limitata dalla superficie e il metallo appare **COLORATO**.



Le oscillazioni collettive degli elettroni di conduzione di una nanoparticella metallica prendono il nome di **plasmoni localizzati**.

Plasmoni localizzati

Dal XII secolo (vetrate):

Copper ruby – 0.2% Cu

Silver staining (giallo d'argento)
trattamento superficiale dal XII
secolo su vetrate



Vetrata decorata (1564) dal castello di Sulkowski a Bielsko-Biała (Polonia)

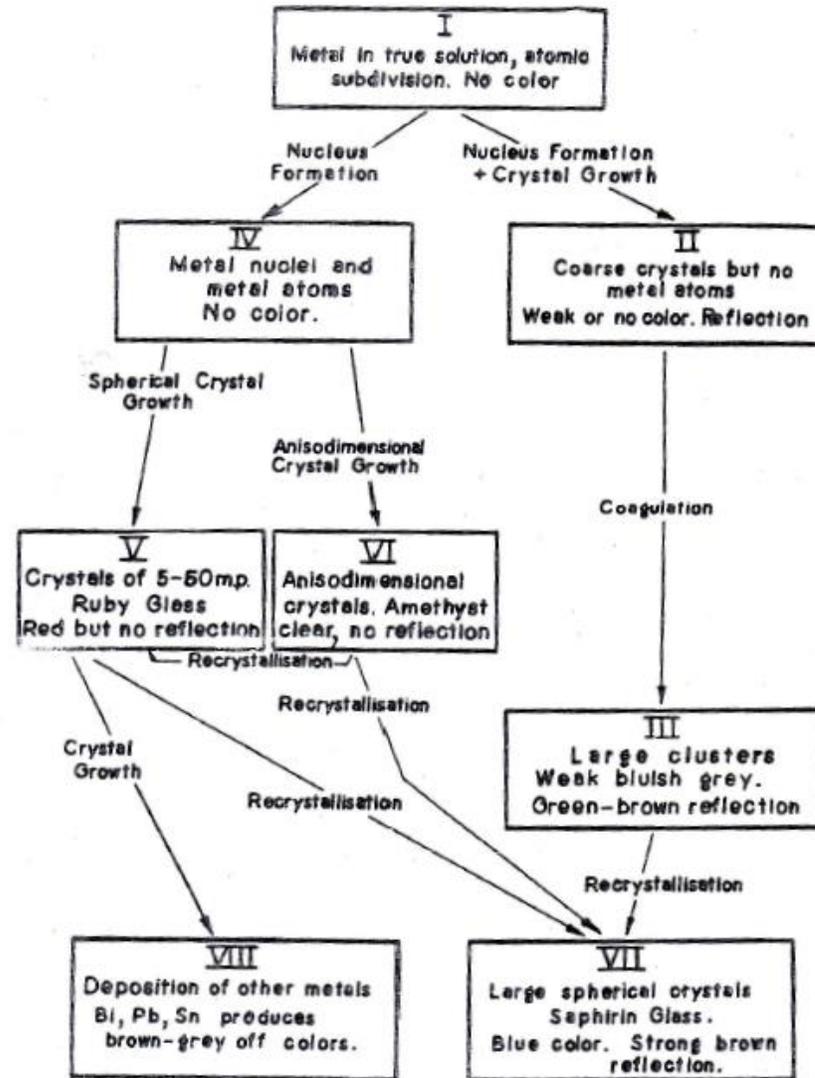
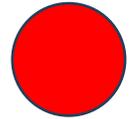
Bicchiera con coperchio
1700 circa
Tobias Baur – Augsburg
British Museum



Dal XVI secolo (oggettistica)

Gold ruby – 0.02-0.06% Au

Coloranti nei vetri: plasmoni localizzati



- Nucleazione
- Accrescimento
 - Coagulazione
 - Ricristallizzazione

From: Weyl, W.A.
Coloured glass
Society of glass technology, 1999

OPACIZZANTI NEI VETRI

Sono sostanze disperse nel vetro che interrompono l'isotropia ottica del vetro diffondendo la luce in tutte le direzioni e ne inibiscono quindi la trasparenza.

I principali opacizzanti sono costituiti da :

- Bolle d'aria (bianco);
- Composti di antimonio (bianchi o gialli);
- Composti di stagno (dal I sec. a.C - bianchi o gialli);
- Rame metallico o Cu_2O (rosso);
- Prodotti di devitrificazione o residui non fusi.



Alabastron in vetro, Egitto, periodo tardo (664–332 B.C.)
([photo credits](#))

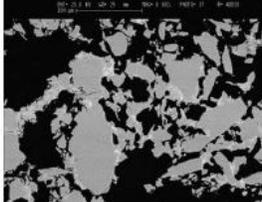
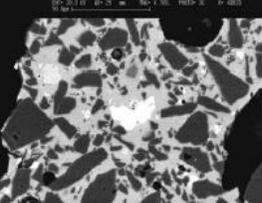
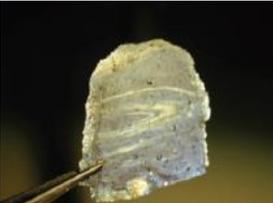
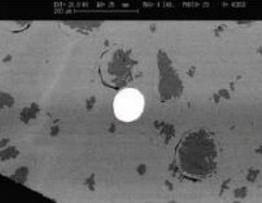
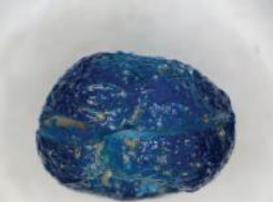
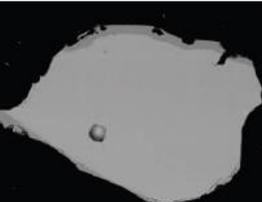
Colore/opacità

Esempi di reperti da siti archeologici dell'età del ferro in Italia.

I vari materiali si distinguono a livello microstrutturale dal rapporto quantitative tra fase vetrosa e fasi cristalline.

Immagine da:

<https://doi.org/10.1180/EMU-notes.20.3>

Object type	Image	Micro-texture (SEM-BSE images)	Proportion of amorphous glass *
Faience: biconical bead (Lavagnone – BS)			0.03
Glassy faience: bead spacer (Prato di Frabulino – VT)			0.44
Opaque glass: slice of raw glass scrap (Frattesina – RO)			0.88
Transparent glass: flattened globular bead (Alba – CN)			1.00

* The proportion is reported as [(volume of glass)/(volume of glass + volume of crystalline phases)].

Conclusioni

- Il vetro è un materiale affascinante legato alla storia dell'uomo, al suo presente e al suo futuro: la ricerca sui solidi vetrosi è tra i campi più promettenti (e più «sfidanti») della scienza dei materiali.
- Praticamente ogni aspetto del vetro può essere legato ad argomenti di ambito chimico, fisico o chimico-fisico da trattare in aula.
- L'analisi della composizione è il principale contributo chimico alle indagini archeometriche sui vetri, che supporta gli archeologi nell'interpretazione delle vie lungo le quali si attuavano degli scambi di manufatti e conoscenze.



Moderna perla in vetro con Ag lavorato a lume.



Qualche immagine della ricerca condotta attualmente dal gruppo di ricerca AMAMASA @UniTo: Studio archeometrico di perle in vetro dalla riserva naturale di Khortytsia – Ucraina.



Photo: D. Nykonenko
(National Reserve Khortytsia, Ukraine)

KH1



KH2



KH3



KH4



Grazie per
l'attenzione!
monica.gulmini@unito.it