

CARBO

FONDAMENTI DI CHIMICA PER LE TECNOLOGIE, LA SALUTE E L'AMBIENTE

4

Direttori

Franco VECCHIOCATTIVI
Università degli Studi di Perugia

Stefano FALCINELLI
Università degli Studi di Perugia

Comitato scientifico

Vincent LORENT
Université Paris XIII Nord – Villetaneuse, France

James Martin FARRAR
University of Rochester, New York, USA

I volumi accolti nella collana CABRO afferiscono ai settori scientifico disciplinari di Fondamenti chimici delle tecnologie (CHIM/07) e di Chimica dell'ambiente e dei beni culturali (CHIM/12).



Una vita senza ricerche non è degna per l'uomo di essere vissuta.

PLATONE, *Apologia di Socrate*

La collana nasce dall'interesse di approfondire l'attività di ricerca scientifica e l'attività didattico-formativa, relativa allo studio dei fondamenti chimici applicati a diversi ambiti tecnologici, al settore della sicurezza e della salvaguardia della salute umana, all'ambiente e ai beni culturali.

L'obiettivo è quello di divulgare e promuovere ricerche, studi e conoscenze che riguardano i prodotti chimici naturali e di sintesi, le possibili applicazioni tecnologiche, l'impatto sulla salute umana, sull'ambiente e sui beni culturali. Il fine ultimo è favorire l'evoluzione e lo sviluppo economico, sociale e tecnologico delle comunità umane verso ecosistemi caratterizzati da una fruizione più equilibrata e inclusiva dei beni comuni materiali e immateriali.

Carbo accoglie volumi di rilevanza scientifica internazionale nell'ambito della chimica di base e della chimica applicata. Le opere sono destinate a soddisfare l'interesse e la curiosità di intellettuali, accademici, ricercatori, studenti universitari e amanti della cultura. Per questi motivi è possibile trovarvi testi sia di taglio scientifico e specialistico, che di taglio didattico e divulgativo.

Vai al contenuto multimediale



Gli spettri IR presenti in questo volume sono stati forniti dal laboratorio scientifico dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze.

Imma Adrover Gracia

**Prontuario della spettrofotometria IR
dei pigmenti e coloranti**

Prefazione di
Marcello Picollo





Aracne editrice

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

Copyright © MMXVIII
Gioacchino Onorati editore S.r.l. – unipersonale

www.gioacchinoonoratieditore.it
info@gioacchinoonoratieditore.it

via Vittorio Veneto, 20
00020 Canterano (RM)
(06) 45551463

ISBN 978-88-255-2088-0

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: dicembre 2018

In ricordo di Maria Rosa Nepotti

- 13 *Prefazione*
di Marcello Picollo

Parte I

Principi generali della spettrofotometria IR

- 17 *Introduzione*

- 19 **Capitolo I**

Principi generali della spettrofotometria IR

1.1. Principio di base, 19 – 1.2. Modi di presentare uno spettro, 22 – 1.3. Spettro di riflettanza, 23 – 1.3.1. *Considerazioni generali*, 23 – 1.3.2. *Riflettanza diffusa e speculare*, 24 – 1.4. In che cosa consiste la spettrofotometria IR, 25 – 1.4.1. *Descrizione generale*, 25 – 1.4.2. *Il confronto con spettri di materiali di riferimento conosciuti*, 26 – 1.4.2.1. *Standard di riferimento*, 26 – 1.4.2.2. *Computer libraries*, 27 – 1.5. Fattori di cui tener conto per l'interpretazione di uno spettro, 27 – 1.5.1. *Risoluzione dello strumento*, 28 – 1.5.2. *Metodi di preparazione del campione*, 28 – 1.5.3. *Altri fattori*, 28 – 1.6. Vantaggi, svantaggi e limiti, 29, – 1.7. Considerazioni da tener conto per la corretta interpretazione degli spettri IR, 33

Parte II

Le principali bande nell'infrarosso dei pigmenti e coloranti **Schede**

- 37 **Capitolo I**

Pigmenti e coloranti blu

1.1. Blu Maya, 40 – 1.2. Blu egiziano, 47 – 1.3. Azzurrite, 50 – 1.4. Oltremare naturale e artificiale, 53 – 1.5. Vivianite, 57 – 1.6. Indaco, 59 – 1.7. Azzurro di Smalto o Smaltino, 63 – 1.8. Aerinite, 66 – 1.9. Blu di Cobalto, 68 – 1.10. Blu Ceruleo, 71 – 1.11. Blu di Prussia, 73 – 1.12. Blu Ftalo, 75 – 1.13. Blu di Manganese, 79

- 81 **Capitolo II**

Pigmenti bianchi e inerti

2.1. Bianco di Calce e altri bianchi/inerte a base di Carbonato di Calcio, 84 – 2.2. Biacca, 88 – 2.3. Bianco fisso/Litopone, 90 – 2.4. Gesso, 93 – 2.5. Caolino, 96 – 2.6. Quarzo, 99 – 2.7. Bianco di Zinco, 101 – 2.8. Bianco di Titanio, 103

105 Capitolo III

Pigmenti a base di Ossido di Ferro

3.1. Ocre Rossa-Ematite, 106 – 3.2. Caput Mortuum, 107 – 3.3. Ocre Gialle, 109 – 3.4. Terra di Siena, 110 – 3.5. Terre d’Ombra, 112 – 3.6. Nero di Marte, 113

117 Capitolo IV

Pigmenti rossi/arancioni

4.1. Pigmenti rossi inorganici, 119 – 4.1.1. *Cinabro/Vermiglione*, 119 – 4.1.2. *Minio*, 121 – 4.1.3. *Realgar*, 123 – 4.1.4. *Rosso e arancio di Cadmio*, 125 – 4.2. I rossi organici, 127 – 4.2.1. Lacche rosse a base di Antrachinone, 130 – 4.2.1.1. *Lacca di Robbia o di Garanza*, 130 – 4.2.1.2. *Kermes*, 133 – 4.2.1.3. *Lacca Carminio o Cocciniglia*, 136 – 4.2.2. Resine rosse, 139 – 4.2.2.1. *Gommalacca*, 139 – 4.2.2.2. *Sangue di Drago*, 142

145 Capitolo V

Pigmenti e coloranti gialli

5.1. Gialli organici, 147 – 5.1.1. *Erba Guada/Arzica*, 147 – 5.1.2. *Zafferano*, 150 – 5.1.3. *Giallo Indiano*, 152 – 5.2. I gialli inorganici, 154 – 5.2.1. *Orpimento*, 155 – 5.2.2. *Gialli a base di Piombo*, 156 – 5.2.2.1. Giallo di Piombo/Stagno, tipo I e II, 156 – 5.2.2.2. Giallo di Napoli, 158 – 5.2.2.3. *Massicot/Litargirio*, 161 – 5.2.3. *Gialli a base di Cromato* (Giallo di Cromo, Giallo di Bario, Giallo di Stronzio, Giallo di Zinco), 163 – 5.2.4. *Giallo di Cadmio*, 167 – 5.2.5. *Giallo di Cobalto o Aureolina*, 169

171 Capitolo VI

Pigmenti verdi

6.1. Terra verde, 174 – 6.2. Malachite, 178 – 6.3. Crisocolla, 181 – 6.4. Atacamite, 183 – 6.5. Verderame, 186 – 6.6. Resinato di Rame, 189 – 6.7. Verde di Cobalto, 193 – 6.8. Verdi Ossidi di Cromo, 194 – 6.9. Verde Smeraldo o di Schweinfurt, 196 – 6.10. Verde di Scheele, 198

201 Capitolo VII

Pigmenti e coloranti viola/porpora

7.1. Porpora di Tiro o degli antichi, 202 – 7.2. Viola di Manganese, 206 – 7.3. Violetto di Cobalto, 208

211 Capitolo VIII

Pigmenti bruni e neri

8.1. Nero d’Ossa/Nero d’Avorio, 212 – 8.2. Seppia, 215 – 8.3. Bitume/Asfalto, 217 – 8.4. Bruno Vandyke, 220

Parte III
**Le principali bande di assorbimento nell'infrarosso
 dei materiali dell'arte**

225 **Capitolo I**

Materiale organico

1.1. Le bande di assorbimento dei diversi gruppi funzionali, 225 – 1.2. Polisaccaridi, 230 – 1.2.1. Gomma arabica, 231 – 1.2.2. Cellulosa, 231 – 1.3. Lipidi, 232 – 1.4. Proteine, 233 – 1.5. Cere, 235 – 1.6. Resine, 236 – 1.6.1. Resine di origine vegetale, 236 – 1.6.1.1. Dammar, 237 – 1.6.1.2. Mastice, 237 – 1.6.2. Resine di origine animale, 237 – 1.7. Altre sostanze organiche, 238 – 1.7.1. Ossalati, 238 – 1.7.1.1. Ossalato di Rame (Mooloite), 238 – 1.7.1.2. Ossalato di Calcio monoidrato (Whewellite), 238 – 1.7.1.1. Ossalato di Calcio diidrato (Weddelite), 239

241 **Capitolo II**

Materiale inorganico

Appendici

247 *Tabelle riassuntive*

253 *Formule chimiche dei coloranti*

265 *Spettri IR*

Azzurrite, 265 – Blu di Prussia, 266 – Olio di lino, 267 – Rosso d'uovo, 268 – Cera d'api, 269 – Resina mastice, 270 – Ossalato di Rame (Moolite), 271 – Ossalato di Calcio (Whewellite), 272 – Gesso, 273

277 *Abbreviazioni*

279 *Bibliografia*

287 *Ringraziamenti*

Prefazione

di Marcello Picollo¹

Ho conosciuto Imma circa dieci anni fa e in quell'occasione mi aveva parlato del suo desiderio di rendere disponibile la sua esperienza di chimica e spettroscopista IR a chi avesse deciso di avvicinarsi al mondo della conservazione dei manufatti artistici passando per un approccio tecnico-scientifico. Dopo tanti anni in cui ha tenacemente portato avanti il suo progetto, che si è da subito indirizzato all'applicazione della spettroscopia IR nei laboratori di restauro, ecco che ora – “finalmente” dirà Imma – il suo sogno si è concretizzato, materializzato se così si può dire, in questo testo.

L'autrice ha messo in questo volume tutta la sua competenza e conoscenza nel campo cercando di dare al lettore le necessarie informazioni per capire i meccanismi che determinano le caratteristiche spettrali nell'IR dei principali materiali artistici e al tempo stesso di fornire dati sull'attribuzione di tali caratteristiche che non sono sempre facilmente reperibili, in particolare da persone che si avvicinano per la prima volta all'argomento o non hanno una specifica preparazione chimica-spettroscopica. Anche i riferimenti bibliografici riportati per ciascun composto sono di sicura grande utilità per studiosi, restauratori, studenti, curiosi che vorrebbero approfondire specifici argomenti.

Come tutti i manuali o prontuari ci saranno argomenti o materiali che necessiterebbero di ulteriori approfondimenti ma di sicuro quest'opera potrà ritagliarsi uno spazio importante nel variegato mondo che ruota intorno allo studio delle opere d'arte e dei reperti archeologici.

Complimenti sinceri e vivissimi a Imma per questo suo eccellente lavoro.

¹ Ricercatore presso l'Istituto di Fisica Applicata “Nello Carrara” del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IFAC-CNR) di Firenze.

PARTE I

PRINCIPI GENERALI DELLA SPETTROFOTOMETRIA IR

Introduzione

La scelta di una tecnica di analisi è sempre complessa e questa lo sarà ancora di più se si pensa all'analisi dei materiali che costituiscono le opere d'arte. L'argomento che vogliamo affrontare è ancora più ristretto, la materia colorante, la policromia, cioè, i pigmenti e coloranti. Quindi siamo davanti a una grande varietà di composti chimici, sostanze inorganiche e sostanze organiche anche abbastanza complesse. Per di più se si tengono in conto le modificazioni che sono intervenute col passar dei secoli, dovute sia a cause naturali e ambientali, sia a successive rielaborazioni o a interventi di restauro, purtroppo non sempre azzeccati, a cui sono stati sottoposti. Poi pensiamo che le analisi devono essere fatti su micro-campioni, sempre con il minimo intervento.

Nell'affrontare la scelta di una tecnica di analisi ci saranno da valutare fattori tali la versatilità, l'accuratezza, la sensibilità, la selettività, la rapidità d'esecuzione, la semplicità, i costi economici... La spettrofotometria IR è proprio una tecnica analitica che subisce questi fattori in modo positivo, offrendo un prezioso contributo alla conoscenza dei pigmenti. A volte sarà un primo approccio ma tante volte sarà risolutivo. Quindi siamo davanti una tecnica analitica molto adatta per l'identificazione e lo studio dei pigmenti. Poi senz'altro, a seconda del risultato, ci saranno altre tecniche da complementare.

Ci sono multipli i testi che studiano e approfondiscono lo studio della tecnica, non è senz'altro lo scopo di questo volume, quindi rimandiamo ai testi specifici per ulteriori approfondimenti. Questo volume nasce con lo scopo di avvicinare al pubblico non specializzato le tantissime informazioni relative allo studio dei pigmenti, tramite la spettrofotometria IR, disperse in centinaia di articoli in riviste a carattere scientifico, atti di convegni e giornate tecniche e banche dati. E bene, s'intende che questo volume sia proprio questo, un contributo divulgativo, cioè, una raccolta delle valiosissime informazioni, ricavate tramite la spettrofotometria IR, per una migliore conoscenza della materia colorante che costituisce le opere d'arte.

Il testo inizia con un breve riferimento ai principi generali della spettrofotometria IR, i vantaggi, svantaggi e limiti della tecnica analitica. Segue l'argomento principale del testo, cioè, le principali bande di assorbimento IR dei pigmenti e coloranti — circa una settantina — , che viene strutturato in schede per ogni pigmento o colorante, iniziando queste da una breve informazione sulla composizione chimica, origine e periodo d'uso, proprio per inquadrare il pigmento o colorante. Seguono un elenco delle frequenze delle principali bande di assorbimento IR e le sue corrispondenti assegnazioni. Per ultimo, alcune note che sono state ritenute utili per la corretta interpretazione dello spettro. A completare la scheda viene assegnata la bibliografia generale e specifica per le informazioni versate oppure per ulteriori approfondimenti. Ogni cromia inizia con un schema riassuntivo dei pigmenti inclusi, segnalando la composizione chimica e principali bande per i pigmenti inorganici, per quelli organici, coloranti e lacche, sono solo nominati poiché la composizione chimica e lo spettro IR sono troppo complessi per essere inclusi a modo di semplificazione. Proprio per semplificare abbiamo diviso i pigmenti in antichi e moderni, cioè, usati prima e dopo il Settecento rispettivamente. Segue un capitolo sulle principali bande IR dei materiali dell'arte in base a una classifica dei materiali organici e inorganici, trattato in modo generico ed anche brevemente. Per ultimo, cinque tabelle riassuntive, quattro per tipo di composto, Carbonati, Solfati, Fosfati e pigmenti a base di Ossido di Ferro e una generale del medio IR. Completiamo il testo con i riferimenti bibliografici generali usati per le schede, quelli per le informazioni dei pigmenti e quelli non inclusi nella bibliografia specifica.

Principi generali della spettrofotometria IR

1.1. Principio di base

La spettrofotometria infrarossa è una tecnica di analisi molecolare che si basa sull'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia. Quindi, stimolando una molecola — i suoi livelli energetici — con radiazione IR, si provocano salti quantici di energia vibrazionale e rotazionale, cioè, transizioni tra livelli energetici vibrazionali e rotazionali.

L'energia vibrazionale è in relazione, principalmente, con i movimenti:

- a) di stiramento o *stretching* (vibrazione lungo la direzione dei legami), cioè, variazione della distanza fra gli atomi, quindi, allungamento e accorciamento dei legami (v. Fig. 1);
 - Stretching simmetrico (stiramento simmetrico), ν_s , avviene conservando completamente la simmetria molecolare;
 - Stretching asimmetrico (stiramento asimmetrico), ν_{as} , avviene con perdita di uno o più elementi di simmetria;

- b) di piegamento (deformazione) o *bending*, cioè, variazione degli angoli di legame, torsioni (v. Fig. 2);
 - Bending nel piano (in-plane bending): scissoring¹ (sforbiata, δ) e rocking² (oscillazione, ρ);
 - Bending fuori del piano (out-of-plane bending): twisting¹ (distorsione, τ) e wagging² (scuotimento, ω).

¹ Deformazione simmetrica.

² Deformazione asimmetrica.

STRETCHING

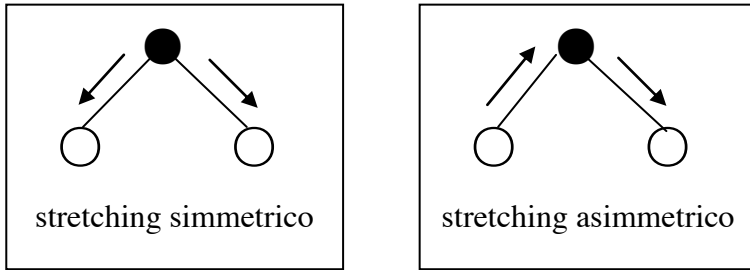


Figura 1.1. Modo vibrazionale stretching.

BENDING

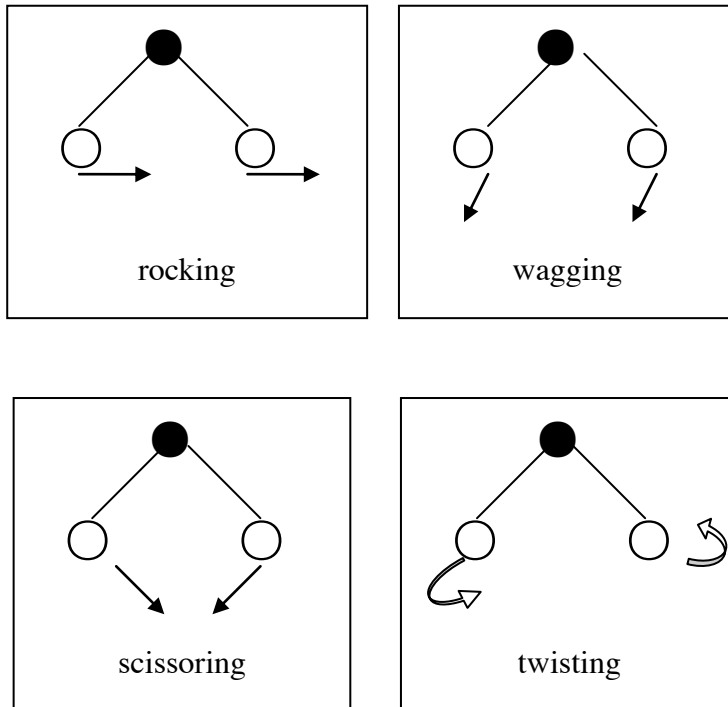


Figura 1.2. Modo vibrazionale bending.
(in alto) scissoring e twisting.
(in basso) rocking e wagging.