



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Scienze Chimiche
per la Conservazione e il Restauro

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Interazione tra ozono e pigmento ftalocianina
del rame (II) presente nelle pitture murali
contemporanee: studio del degrado e
possibili soluzioni

Relatore

Ch. Prof. Ottorino De Lucchi

Correlatore

Dr. Umberto Dainese

Laureanda

Sara Gobbo

Matricola 815678

Anno Accademico

2014 / 2015

A Zoe

*”STAI CERCANDO QUALCOSA, VERO?
LO CAPISCO DA COME GUARDI
LE COSE.”*

Delirium in
Neil Gaiman, *Sandman Vite Brevi*

Sommario

ACRONIMI E ABBREVIAZIONI.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 IL COLORE	5
1.1.1 Lo spazio colorimetrico CIE L*a*b*	7
1.2 LE CAUSE DEL COLORE.....	8
1.2.1 Il colore nelle molecole organiche.....	9
1.3 PIGMENTI.....	10
1.3.1 Le Ftalocianine	11
1.4 PRODOTTI VERNICIANTI PER L'EDILIZIA	16
1.4.1 Le paste coloranti	17
1.4.2 Il legante	18
1.4.3 Il diluente.....	19
1.4.4 Le cariche.....	19
1.5 IL PROBLEMA DELL'OZONO	19
1.5.1 L'ozono O ₃	21
1.5.2 Meccanismi di reazione dell'O ₃ '	22
1.6 SOLUZIONI IN LETTERATURA	26
1.7 Gli additivi sperimentati	30
2. SCOPO DELLA TESI	33
3. STRUMENTAZIONE	34
3.1 Spettrofotometro	34
3.2 Spettrometro FTIR - ATR.....	35
3.3 Camera ad ozono.....	36
4. PROCEDURA SPERIMENTALE	38
4.1 Studio del meccanismo di degrado	38

4.2 Gli additivi sperimentati	38
5. RISULTATI E DISCUSSIONE	41
5.1 Studio del degrado	41
5.2 Gli additivi sperimentati	48
6. CONCLUSIONI	51
RINGRAZIAMENTI	52

ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

AAQ	Amminoantrachinone
CuPc	Ftalocianina del rame
FTIR	Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier
ATR	Riflettanza Totale Attenuata
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
HPP	High Performance Pigment
MPc	Ftalocianina metallica
O ₂	Ossigeno Tripletto
O ₃	Ozono
PEG	PoliEtilenGlicole
PPD	Parafenilendiammina
PVC	Pigment Volume Concentration
STD	Standard

1 INTRODUZIONE

1.1 IL COLORE

“Non esiste il colore, solo materiali colorati.”

Jean Dubuffet

La percezione del colore è una risposta fisiologica dell'occhio umano ad alcune specifiche interazioni tra luce e materia. Non tutti gli oggetti infatti paiono colorati e non tutte le radiazioni elettromagnetiche vengono rilevate dal nostro occhio.

La luce ha natura corpuscolare, ma è anche un fenomeno ondulatorio descrivibile tramite frequenza ν , e lunghezza d'onda λ . Le radiazioni elettromagnetiche con differenti λ poste insieme formano lo spettro luminoso, del quale l'occhio umano percepisce solo la piccola porzione tra i 380 e 750nm, definita luce o spettro visibile (Figura 1).

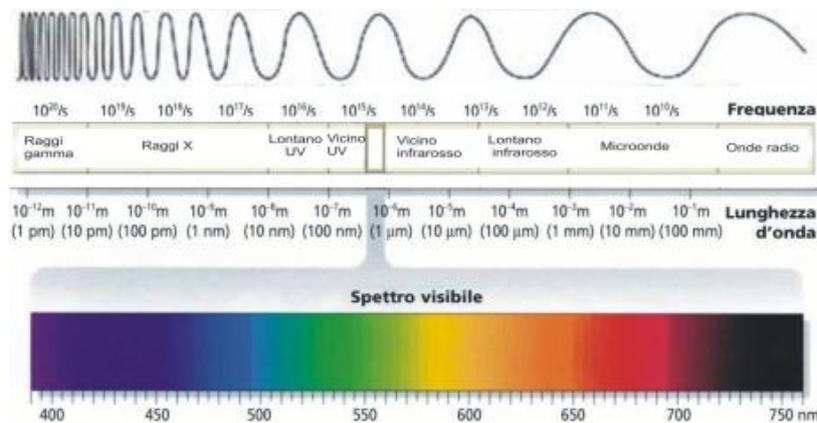


Figura 1. Spettro della radiazione elettromagnetica

Quando lo spettro elettromagnetico colpisce una sostanza potrà essere completamente riflesso, ed essa apparirà bianca, o assorbito totalmente e verrà letta nera. Nel caso in cui solo parte dello spettro venga assorbita, il colore osservato sarà dato dalla somma delle radiazioni riflesse.

Il colore, quindi, non è una proprietà intrinseca della luce; è l'occhio che, stimolato dalle molteplici radiazioni visibili, le tramuta nelle sensazioni fisiologiche che nel corso dei secoli sono state riconosciute come colori. Nello spettro visibile, attraverso un continuum, si susseguono i noti colori spettrali dal viola al rosso passando per il blu, verde, giallo e arancio. Pur riconoscendoli tutti, l'occhio umano è maggiormente sensibile alle radiazioni centrali del giallo attorno ai 550nm, mentre lo è meno alle estremità dove hanno corrispondenza viola e rosso¹. Curiosamente, come fa notare

¹ Matteini M.; Moles A. *La chimica nel restauro. I materiali dell' arte pittorica*, Firenze, Nardini Editore, 2007.

Philip Ball nel suo saggio “Colore. Una biografia”, <<[...]in molte culture il giallo è considerato il colore meno gradevole[...] è per tradizione il colore del tradimento e della codardia, e gli stilisti ammettono che è un colore molto difficile da vendere.>>².

L’umana percezione del colore è il riflesso di un’elaborazione dati che avviene negli occhi e nella mente di chi lo vede. All’interno del bulbo oculare, la radiazione luminosa colpisce e stimola i coni e i bastoncelli, le cellule recettoriali che compongono la retina, e viene trasformata in impulsi elettrici trasmessi successivamente al sistema nervoso centrale³.

La risposta a questo stimolo visivo è, quindi, squisitamente soggettiva e condizionata dalle circostanze. Come razionalizzare una questione tanto individuale così da poterla classificare, riprodurre e studiare scientificamente?

Dal 1704, la ruota di colori (Fig.2) pubblicata da Newton nel suo trattato *Ottica*⁴ ha macinato metaforicamente molta strada, cambiando forme e arricchendosi di sfumature nell’Ottocento, fino a divenire addirittura un intero atlante cromatico nel 1929. Due anni dopo, la *Commission Internationale de l’Éclairage* (CIE) traduce matematicamente i colori trasformandoli in coordinate all’interno di un diagramma tridimensionale XYZ. Correntemente il metodo di misura del colore più in uso è il CIE L*a*b* del 1976, un’evoluzione uniforme dello spazio colore definito dalla stessa precedentemente.

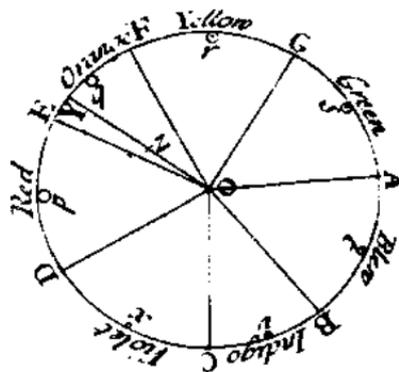


Figura 2. Ruota dei colori di Newton

² Philip Ball, *Colore. Una biografia*, BUR Saggi, 2007

³ J Griffiths, *Colour and constitution of organic molecules*, London, Academic Press, 1976

⁴ Si veda nota 2

1.1.1 Lo spazio colorimetrico CIE L*a*b*⁵

Un colore espresso attraverso il sistema CIE L*a*b* viene definito da tre coordinate che lo posizionano univocamente all'interno di uno spazio tridimensionale idealmente racchiuso in una sfera (Fig.3).

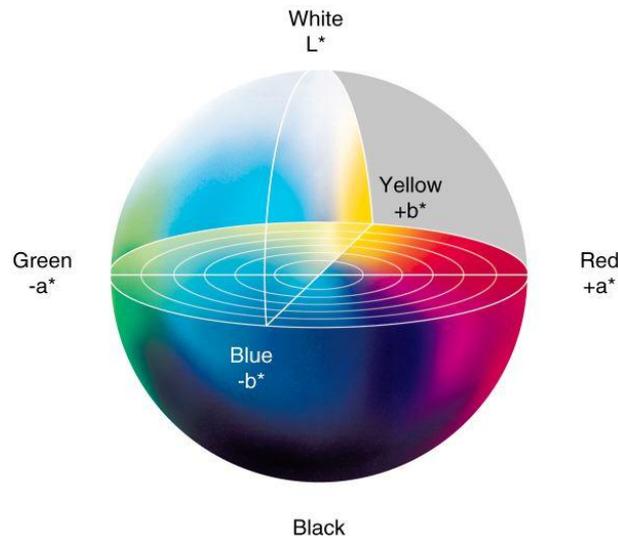


Figura 3. Spazio colorimetrico CIE L*a*b* 1976

Le coordinate a* e b* sono definite cromatiche e identificano la tinta: valori positivi di a* tendono al rosso, negativi al verde, valori positivi di b* indicano uno spostamento verso il giallo, negativi uno shift verso il blu. L'asse L* indica invece la luminosità.

In questo spazio così definito, la differenza tra due colori si può ottenere semplicemente calcolando la loro distanza Euclidea, eliminando ogni componente soggettiva. Avendo due colori m (L_m^*, a_m^*, b_m^*) e n (L_n^*, a_n^*, b_n^*) la differenza sarà data da

$$\begin{aligned}\Delta E_{mn}^* &= \sqrt{(L_m^* - L_n^*)^2 + (a_m^* - a_n^*)^2 + (b_m^* - b_n^*)^2} \\ &= \sqrt{(\Delta L_{mn}^*)^2 + (\Delta a_{mn}^*)^2 + (\Delta b_{mn}^*)^2}\end{aligned}$$

A prescindere dalla sensibilità del singolo individuo il ΔE fornisce il valore di quando due tinte di discostano tra loro. Differente è la questione su quale sia un valore di ΔE accettabile, nel caso si tratti di mantenere uno standard di qualità o di valutare quanto cambia un colore prima o dopo un intervento. In questa tesi verrà

⁵ János Schanda, *Colorimetry*, Wiley-Interscience, 2007

considerato accettabile un valore di $\Delta E \ll 3$ poiché è questo il minimo indice di scolorimento del prodotto attualmente in uso.

1.2 LE CAUSE DEL COLORE

*“Science! true daughter of Old Time thou art!
Who alterest all things with thy peering eyes.”
Sonnet -To Science, Edgar Allan Poe*

Si è certamente notato come il fenomeno del colore, al di là del mero romanticismo che Newton è stato tacciato di distruggere⁶, sia molto complesso e affascinante. Aristotele credeva che il colore fosse una proprietà esclusiva della materia, Cartesio e Newton della luce: nel capitolo precedente si è spiegato come in realtà è data dall'interazione tra di esse.

Per capire il criterio attraverso cui un pigmento ci appare di un dato colore piuttosto che un altro, perché riflette una determinata radiazione, si deve considerare la natura anche corpuscolare della luce, ricordando che Einstein descrisse la luce come composta da “pacchetti” di energia indivisibili, ma discreti, successivamente chiamati fotoni.

La banda occupata dalla luce visibile possiede l'energia per interagire con gli elettroni dei gusci esterni degli atomi. Ad energie minori rispetto a quelle del campo del visibile, la radiazione induce solo piccoli movimenti di legame che noi percepiamo come calore; ad energie maggiori invece, la radiazione, se assorbita, può promuovere la rottura dei legami e quindi la distruzione delle molecole.

Non tutti i colori vengono, però, generati in questo modo; i colori dell'arcobaleno o l'iridescente azzurro delle ali delle farfalle non sono dati dall'assorbimento della luce da parte delle molecole, ma da due fenomeni fisici chiamati rifrazione e diffusione⁷. Gli stessi sono responsabili secondari dell'intensità e sfumature di un pigmento. Già nel Medioevo era un fenomeno controllato dagli artisti tramite il grado di macinazione. Più una particella è piccola, più ha un'area superficiale maggiore da cui diffondere la luce e quindi più risulta forte la tinta.

⁶ Nel 1820 John Keats pubblicò *Lamia*, poema che, in molti commentarii in rete e nel già citato libro Colore di P. Ball, viene interpretato come un'accusa a Newton di aver ridotto la poesia dell'arcobaleno riducendolo a un prisma.

⁷ Rif. Nota 2

Nassau ha cercato di identificare tutti i differenti meccanismi, sia fisici che chimici, che originano colore e li ha riuniti in cinque macrogruppi⁸:

- semplici eccitazioni e vibrazioni di legame (es. fenomeni di incandescenza);
- transizioni elettroniche in composti o impurità di metalli di transizione (es. nel rubino o la malachite);
- transizioni tra orbitali molecolari (es. per i composti organici);
- transizioni che coinvolgono differenti bande energetiche (es. nei semiconduttori o metalli puri);
- fenomeni ottici (es. diffrazione, *scattering*, dispersione o polarizzazione).

Una spiegazione dettagliata di ogni singolo meccanismo la si può trovare altrove⁹, in questa tesi si è scelto di approfondire quella che è la causa del colore nei pigmenti organici, di cui le ftalocianine fanno parte.

1.2.1 Il colore nelle molecole organiche

Probabilmente il contributo più rilevante alla scoperta della relazione tra colore e struttura delle molecole organiche si deve a Otto N. Witt un chimico tedesco. Nel 1876, studiando i coloranti organici, propose la presenza di due tipi di gruppi responsabili del loro colore. Il principale, chiamato cromoforo, è la “base” inalterata che, grazie a molteplici sostituenti, detti auxocromi, acquista o cambia colore.

Per essere un cromoforo, la caratteristica necessaria, ma non sufficiente, è la coniugazione. Una molecola coniugata contiene legami doppi e singoli alternati tra atomi di carbonio; in alcuni casi sono coinvolti anche atomi di ossigeno o azoto. In una struttura, così organizzata, gli elettroni non impegnati nella formazione dei legami si delocalizzano in tutta la molecola formando una nube elettronica condivisa. Essi possono assorbire ed emettere fotoni nella regione del visibile, grazie alla presenza degli auxocromi.

Questi specifici sostituenti sono per lo più elettroni-donatori (come il gruppo –NH₂ o –OH), che possedendo uno o più doppietti di elettroni liberi, li immettono nel

⁸ R.M. Christie, *Colour Chemistry 2nd edition*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2015**

⁹ Kurt Nassau, *COLOR FOR SCIENCE, ART AND TECHNOLOGY*, Elsevier Science B.V., **2006**

sistema coniugato, aumentando la delocalizzazione della nube elettronica e facendo in modo che il cromoforo acquisti colore.

Gli auxocromi possono anche produrre uno shift cromatico nella molecola donando differenti sfumature allo stesso colore.

1.3 PIGMENTI

Tutto ciò che era “materia colorante”, dal belletto, al colore per dipingere, al colorito retorico, per il popolo latino era riassunto nella parola *pigmentum*. Nell’Era moderna si definisce pigmento una sostanza, con potere colorante, insolubile nel mezzo in cui viene dispersa. Solitamente sono polveri finemente macinate e con potere coprente. Da sempre utilizzati nelle arti decorative, trovano oggi impiego anche nel settore delle vernici e materie plastiche.

Nel campo alimentare e tessile, invece, ci si avvale dei coloranti. Trasparenti e meno stabili, a differenza dei pigmenti, sono completamente solubili nel loro medium.

Con la comprensione dei meccanismi che regolano questa materia, sono stati creati anche ibridi adatti agli usi più svariati: nel settore degli inchiostri, ad esempio, si è vista la comparsa dei *latent pigments*. Pigmenti resi coloranti (quindi solubili) tramite reazioni chimiche reversibili, che ritornano successivamente insolubili.

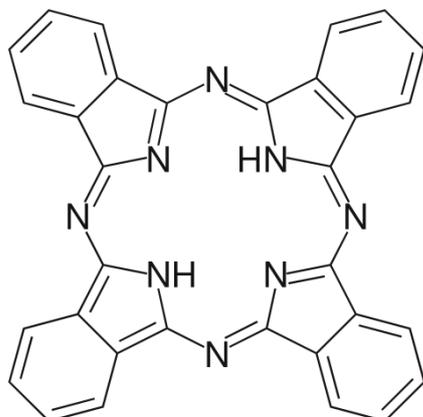
I pigmenti si dividono in organici, ormai soprattutto di sintesi, e inorganici per lo più minerali naturali. Quest’ultimi hanno spesso tinte più deboli e opache, sono stabili alle alte temperature e hanno, in generale, prezzi più fruibili.

I pigmenti organici hanno solitamente un tono più brillante e carico. Quelli di nuova generazione, chiamati High Performance Pigments (HPP), posseggono proprietà chimico-fisiche eccellenti e elevato potere colorante: sono sufficienti piccole quantità per colorare grandi superfici.

Tutti i pigmenti e i coloranti sono raccolti e classificati dal 1925 nel “*Color Index*”, un registro edito dalla *Society of Dyers and Colourists* (SDC) e dalla *American Association of Textile Chemists and Colourists* (AATTC) che li identifica in maniera univoca tramite il Color Index (C.I.) Name o Number. Questo perché col tempo erano sorte delle incongruenze: uno stesso pigmento veniva commercializzato con nomi differenti o l’opposto.

La classe delle Ftalocianine, cui appartiene il pigmento blu soggetto di questa tesi, occupa i numeri dal 74000 al 74999.

1.3.1 Le Ftalocianine



- Non fonde, ma sublima a $\approx 550^{\circ}\text{C}$
- Insolubile nella maggior parte dei solventi (eccetto H_2SO_4)
- Elevata stabilità alla luce

Figura 4. Struttura generale delle ftalocianine e principali caratteristiche chimico fisiche

Fu R. P. Linstead a introdurre per primo il termine ftalocianina nel 1933 per descrivere questa classe di pigmenti organici, il cui colore va da blu rossastro al verde – giallo. Questo nome deriva dalla crasi di due parole greche: *νάφθα* o *νάφθα* (nafta), un combustibile volatile derivato dal petrolio, e *κύανος* (cūanos, ciano) che definiva il tono azzurro ceruleo e il fiordaliso.

Le ftalocianine strutturalmente derivano dalla famiglia delle porfirine (Fig.5), sistemi macrociclici cui appartengono anche la clorofilla e il gruppo eme presente nel sangue (Fig.5), ma a differenza di esse non si trovano in natura. Tecnicamente può essere descritta come una tetra-benzo-tetra-azoporfirina, avente 18 elettroni coniugati π (Fig.4).

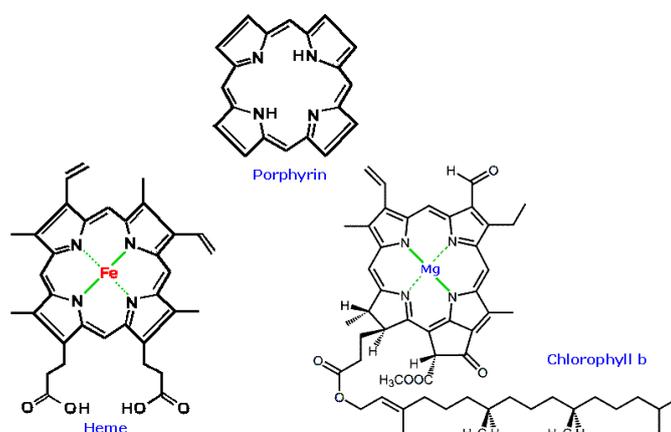


Figura 5. In alto: struttura generale delle porfirine. In basso: struttura gruppo eme e clorofilla

Braun and Tschernak ottennero la ftalocianina già nel 1907, come prodotto secondario della produzione del o-cianobenzammide dalla ftalimide e anidride acetica. Solo nel 1929, presso la “Scottish Dyes”, Dunsworth e Drescher notarono un’impurità blu – verde durante la produzione della ftalimide da anidride ftalica e ammoniaca. Dalle analisi preliminari scoprirono che si trattava di un complesso del ferro probabilmente formatosi per reazione con un’area scheggiata del contenitore in cui operavano.

Alla fine degli anni '30 ne fu definita la struttura cristallina attraverso la diffrazione a raggi x: sostanzialmente planare e con il centro di simmetria occupato dal metallo, è completamente coniugata e questo le conferisce eccellente stabilità chimica e un colore blu intenso.

Importanti composti ottenibili dalla ftalocianina sono i suoi metallo derivati: gli atomi di azoto pirrolici complessano facilmente ioni metallici portando ad un sistema altamente delocalizzato. Le ftalocianine metalliche (Fig.6), MPc, possono formare sali e coordinare svariati elementi metallici.

Dei circa settanta derivati, quella con un sostanziale interesse merceologico è la ftalocianina del rame, CuPc, introdotta nel mercato dal 1935.

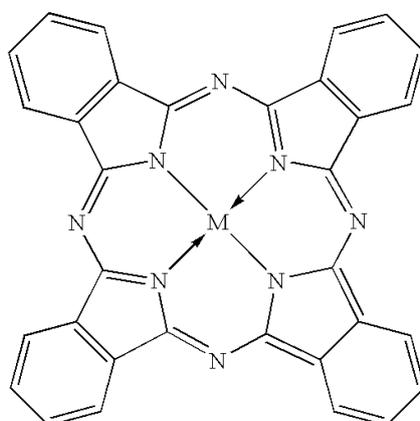


Figura 6. Struttura generica di una MPc. M è il metallo complessato.

I 16 atomi di idrogeno degli anelli benzenici esterni possono inoltre venire sostituiti parzialmente o totalmente modificando così le proprietà della molecola. Una sostituzione con 14-15 atomi di cloro porta ad un viraggio complessivo del tono spostandolo nettamente verso il verde e ne aumenta la resistenza, mentre l’aggiunta di gruppi solfonici SO_3^- rende la ftalocianina solubile in acqua¹⁰.

¹⁰ John Shore, *Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and application properties, Volume 1 – Colorants*, Society of Dyers and Colourists, 2002

Nonostante la struttura complessa della molecola, la sua sintesi industriale è relativamente semplice e ha molteplici possibili precursori¹¹(Fig.7). I principali sono l'anidride ftalica (in presenza di urea) e l'o-ftalonitrile (Fig.8). Entrambi i metodi possono essere condotti in presenza (*solvent process*) o assenza (*baking process*) di solventi¹².

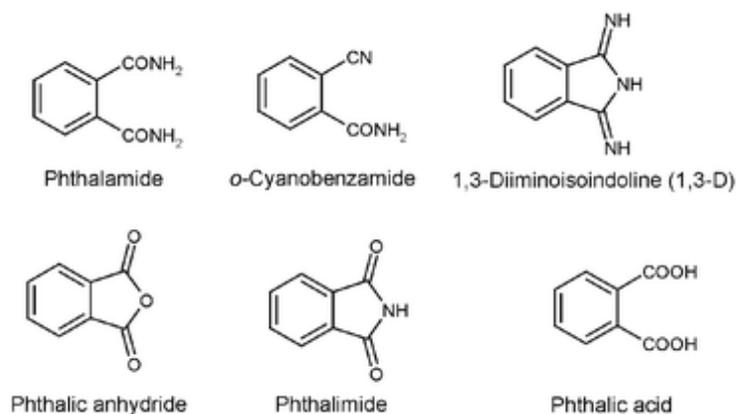


Figura 7. Principali precursori della ftalocianina

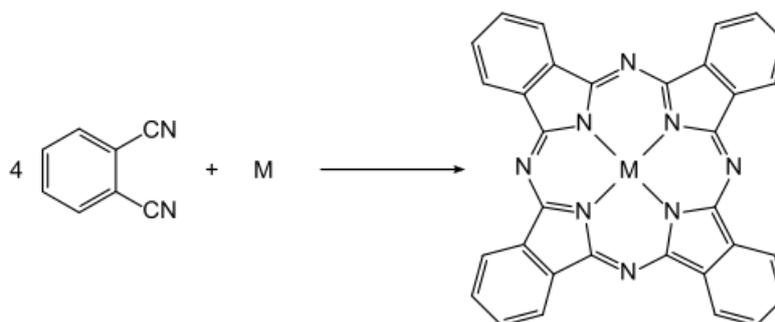


Figura 8. Ftalocianina a partire da ftalonitrile

A seconda del processo utilizzato e tramite opportune strategie di sintesi (impiego di solventi particolari, differenti pH e escursioni termiche, etc) si possono ottenere varie modificazioni cristalline della molecola; tale fenomeno viene chiamato polimorfismo¹³.

¹¹ Alexandr D. Garnovskii, Boris I., *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*, Eastern Hemisphere Distribution, **2003**

¹² W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, Wiley, **2004**

¹³ K. Venkataraman, *The Chemistry Of Synthetic Dyes, Volume 5*, Academic Press London, **1971**

Il pigmento CuPc si può trovare in cinque fasi cristalline (chiamate con le prime lettere dell'alfabeto greco), di cui la α e β sono le più utilizzate (fig.9)¹⁴.

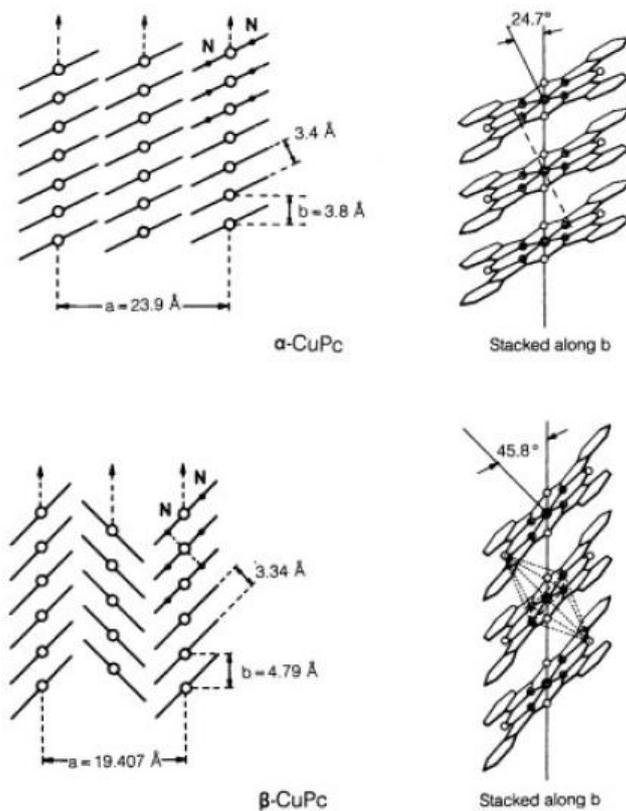


Figura 9. Arrangiamento di alcune strutture polimorfe della CuPc: forma α (sopra) e β (sotto)

Nella nomenclatura C.I. i differenti polimorfi sono definiti con un numero. Per esempio, il pigmento utilizzato in questa tesi, una CuPc stabilizzata in fase α (fig.9), è chiamato PB 15:1 (fig. 10) oppure C.I. 74160¹⁵.

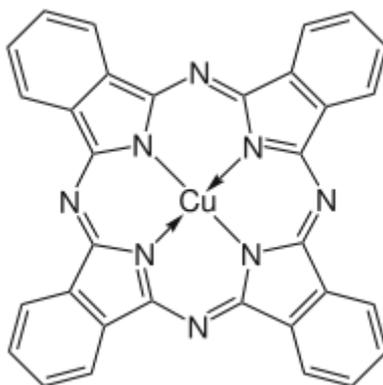


Figura 10. Struttura CuPc (PB15:1)

¹⁴ W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigment, 3rd edition*, 2004, Wiley-VCH

¹⁵ F. H. Moser, A. L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold Publishing Corporation, 1963

In genere in produzione si ottiene la fase β (fig.9), caratterizzata da particelle grossolane, fattore che comporta un minore potere colorante, ma con alcune tecniche di finitura della fase grezza, con NaCl o Na₂SO₄, si riesce ad ottenere la fase α .

Alcuni trattamenti, come una parziale clorurazione o l'aggiunta di gruppi solfonici o carbonilici, possono prevenire tale cambiamento di fase e la tendenza del pigmento a flocculare¹⁶ una volta disperso¹⁷.

Al giorno d'oggi, eccellenti proprietà chimico- fisiche, unite ad un basso costo, ne fanno la più larga porzione di mercato dei pigmenti. Recentemente per le loro proprietà di semiconduttore sono state impiegate nella produzione di celle fotovoltaiche organiche¹⁸ e, interessante ai fini di questa tesi, come *gas sensor* specifici per l'analisi di O₃ e NO₂^{19,20}.

In questa tesi verrà usato PB 15:1 C.I. 74160 (fig.10).

Con questo nome si identifica un pigmento CuPc con struttura cristallina α stabilizzato contro le transizioni di fase. Questa proprietà è garantita dall'aggiunta di anidride 4-cloroftalica al processo anidride ftalica/urea che può far ottenere una parziale clorurazione della molecola di CuPc. Questa clorurazione, quando avviene, causa una relativa perdita di forza tintoria e di pulizia di tinta e uno spostamento verso tonalità leggermente più verdi. Nonostante questi svantaggi è il pigmento blu CuPc più utilizzato a livello industriale per l'eccellente resistenza a luce, alte temperature e fattori atmosferici.

Nei successivi paragrafi si tenterà di districare quel complesso mondo, che si sono rivelate essere le pitture.

¹⁶ Tendenza all'aggregazione caratteristica delle particelle colloidali del pigmento, insolubili, che porta alla formazione e precipitazione di aggregati di dimensioni maggiori.

¹⁷ S. Q. Lomax, *Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use*,

¹⁸ Jianzhuang Jiang, Özer Bekaroğlu, *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Springer, **2010**

¹⁹ Jerome Brunet, Alain Pauly, Lionel Mazet, Jean-Paul Germain, Marcel Bouvet, et al.. *Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation*. Thin Solid Films, Elsevier, **2005**, 490 (1), pp.28-35. <10.1016/j.tsf.2005.04.015>. <10.1016/j.tsf.2005.04.015>. <hal-00091793>

²⁰ M. Bouvet, *Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors*, Anal Bioanal Chem, **2006**, 384: 366–373 DOI 10.1007/s00216-005-3257-6

1.4 PRODOTTI VERNICIANTI PER L'EDILIZIA

“Non credo abbiate mai pensato che la pittura comportasse tanta chimica e tanta cucina”

Robertson Davies, What's Bred in the Bone, 1986

A dispetto del nome, con “prodotto verniciante” non si indica solamente una vernice, ma tutta una gamma di prodotti che, applicati in uno o più strati, formano una pellicola omogenea con resistenza meccanica in grado di proteggere il supporto. Fondamentale, inoltre, la componente estetico - decorativa che ha permesso di sviluppare e evolvere il settore per andare incontro alla richiesta di differenti tinte, texture e svariati effetti ottici.

In questa tesi si tratta di prodotti vernicianti finalizzati a rivestire un supporto murale, comunemente chiamati pitture. Queste, a differenza delle vernici trasparenti, sono coprenti e pigmentate.

Un prodotto verniciante per l'edilizia è un sistema complesso che deve riunire le caratteristiche estetiche desiderate a esigenze pratiche: non è sufficiente che il risultato finale sia piacevole, deve essere facile da applicare, il solvente deve evaporare in un tempo ridotto ed essere possibilmente economico.

In Tabella 1 si elencano i componenti presenti all'interno di una pittura.

COMPONENTE	SCOPO
Legante (medium)	polimerizzando crea il film solido e impartisce le caratteristiche tecnologiche al sistema
Solvente/diluente	fluidifica il sistema
Pigmento	fornisce il colore
Carica	Riempitivo
Additivi	migliorano la <i>performance</i> del prodotto

Tabella 1. Composizione di una pittura

Poiché la componente solida (pigmento e carica) è insolubile, non può essere introdotta direttamente nel medium, altrimenti non avrebbe dispersione

omogenea. Per questo motivo essa viene pre-dispersa in una mezzo acquoso e addittivata al legante in un secondo momento. La sospensione così ottenuta viene chiamata pasta colorante.

1.4.1 Le paste coloranti

Ottenere una buona pasta colorante richiede più di un passaggio: in principio si deve rendere il pigmento bagnabile, affinché ci sia maggiore interazione tra il medium e la componente solida. In seguito si macina meccanicamente per rompere gli agglomerati formati e mantenere la loro dimensione sotto i 125µm e si disperdono le particelle così isolate all'interno del veicolo.²¹

E' fondamentale che le particelle di pigmento mantengano tale range dimensionale perché da esso dipendono le proprietà coloranti della pasta. Più piccole saranno le particelle, maggiore sarà la superficie specifica e quindi l'area disponibile per assorbire la radiazione luminosa.

Per rendere possibile questo si utilizzano appositi additivi, detti bagnanti e disperdenti, che riducono la tensione superficiale e aiutano la dispersione evitando che il pigmento flocculi successivamente. Devono quindi avere sia affinità col pigmento che con il veicolo. I più utilizzati nelle pitture che utilizzano l'acqua come diluente sono di tipo sterico.

Essi vengono adsorbiti sulla superficie del solido e impediscono la riaggregazione delle particelle di pigmento a causa del loro elevato peso molecolare e ingombro sterico²².

Direttamente all'interno della pasta vengono additivati ulteriori miglioranti, utili anche al prodotto finito. Tra questi troviamo antibatterici, addensanti come la cellulosa che aumentano la viscosità del sistema, argille utilizzate grazie alla loro struttura lamellare come anti sedimentati e antischiuma usati per prevenire inglobamenti d'aria.

²¹T. C. Patton, *Paint flow and pigment dispersion*, 1979, John Wiley & Sons

²² DispersingTechnology

1.4.2 Il legante

Lo scopo del legante è quello di vincolare il pigmento al supporto e proteggerlo dall'attacco di agenti esterni e atmosferici.

Numerosi sono i leganti adottati nelle formulazioni di prodotti vernicianti e poiché sono la componente presente in maggiore percentuale in una pittura sono anche l'elemento caratterizzante. Come nell'arte si distinguono classi di materiali pittorici in primis dal loro legante (colori a olio, tempere, colori acrilici, ecc.), così anche nei sistemi vernicianti per l'edilizia.

Quello utilizzato per queste formulazioni è un legante polimerico stiroil-acrilico. Un copolimero dello stirene e butil-acrilato (fig. 11).

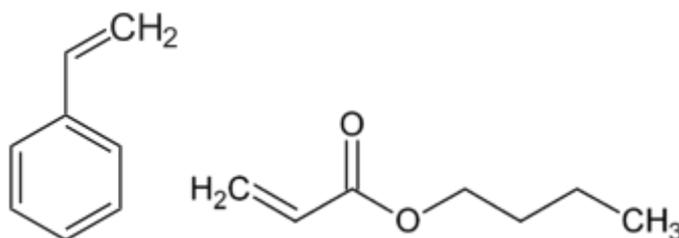


Figura 11. Monomeri del legante stiren-acrilico: stirene (sinistra) e butil-acrilato (destra)

Più economico di un polimero acrilico, ma più sensibile agli agenti atmosferici, ha comunque buone proprietà filmogene ed elevata compatibilità con i pigmenti²³.

In Italia e negli altri Paesi del sud dell'Europa è consuetudine, nel settore dell'edilizia, usare sistemi vernicianti con ridotte percentuali di legante rispetto ad esempio agli standard del Nord Europa: per questo vengono definite *povere*. Il parametro per determinare se un prodotto verniciante sia performante o no è il PVC (Pigment Volume Concentration):

$$PVC = \frac{V_{pigmento}}{V_{pigmento} + V_{legante} + V_{carica}} \%$$

Di conseguenza maggiore è il PVC, minore è la quantità di legante presente nella pittura.

²³ A.S. Khanna, *High Performance Organic Coatings: Selection, Application and Evaluation*, Woodhead, 2008

1.4.3 Il diluente

Il diluente (o il solvente) ha la funzione di fluidificare il sistema per facilitarne l'applicazione al supporto. Dopo l'applicazione, evapora permettendo la filmazione del legante tramite il processo di coalescenza. Negli ultimi anni, in cui il tema della sostenibilità è diventato quasi inflazionato, ci si è orientati verso le idropitture abbandonando i solventi organici che rilasciano sostanze inquinanti nell'ambiente. Nell'acqua il legante stiroil-acrilico non solubilizza, ma viene disperso tramite opportuni diluenti.

1.4.4 Le cariche

Chiamati anche filler o riempitivi sono pigmenti bianchi poco costosi e inerti che riducono la quantità necessaria di pigmento e aumentano il rapporto tra componente solida e legante.

Solitamente si utilizza carbonato di calcio, silicati e solfato di bario.

1.5 IL PROBLEMA DELL'OZONO

*"...Ozone, which causes respiratory problems, is proving to be one of the more intractable air pollution problems, officials for the environmental agency said."
Los Angeles Times, March 1985*

Si è iniziato a parlare diffusamente di ozono dagli anni Settanta quando divenne un problema l'assottigliamento della stratosfera: tra i 30 e i 50 km dal suolo la sua presenza ci protegge dalle notoriamente dannose radiazioni UV emesse dal sole.

L'ozono presente invece nella troposfera, lo strato atmosferico compreso fra il livello del mare e i 10km di quota, è invece un componente dello "smog fotochimico" che ha il suo picco nei mesi estivi in concomitanza di un intenso irraggiamento solare e un'elevata temperatura, soprattutto nelle zone cittadine meno soggette a ricambio d'aria.

L'impatto dell'ozono sui materiali ha ricevuto sempre meno attenzione rispetto ad altri inquinanti fino agli ultimi trent'anni, in cui è stato studiato più approfonditamente.²⁴

²⁴ James R. Druzik, *Ozone: The Intractable Problem*, WAAC Newsletter, Volume 7, Number 3, Sept. 1985, pp.3-9

E' stato dimostrato come influisca sulla resistenza di molti materiali come gomme, materiali dell'arte e molecole organiche, non solo in ambienti esterni, ma anche interni.

La causa della perdita di colore nella pittura blu CuPc è stata individuata nell'interazione tra tale pigmento e l'ozono. Poiché si tratta di una pittura povera in legante, questo non fornisce una protezione sufficiente contro tale agente ossidante. E' stato evidenziato, infatti, come il medesimo pigmento mostri maggiore resistenza all'ozono se inserito all'interno di un differente medium (uno smalto) presente in percentuale maggiore.²⁵

Tale problematica non interessa solo il pigmento in questione, ma la maggior parte dei pigmenti e coloranti organici²⁶. Già nei primi anni '70 fu accertato che l'ozono era il responsabile dello sbiadimento di coloranti blu antrachinonici su tessuto e alla fine degli anni '80 il "Getty Conservation Institute" pubblicò una serie di studi sulla protezione delle opere d'arte museali dall'ozono atmosferico²⁷.

Un'altra importante conferma è data dallo studio svolto da K. Drisko, G.R. Cass e P. M. Whitmore nel 1985. Furono testati ventisette acquerelli esponendoli per 90 giorni ad un flusso costante di Ozono. Evidenziarono come tutte le miscele contenenti alizarina (1,2-diidrossiantrachinone) siano molto sensibili allo scolorimento, così come quelle a base di CuPc e i derivati del trifenilmetano. Pigmenti come il verde CuPc clorurata, quinacridone e BON-arilammide erano molto più resistenti²⁸.

Il problema della scarsa resistenza della CuPc all'O₃, è recente, ma non nuovo al mondo dell' *imaging*. Tra il 2005 e il 2008 sia la FUJIFILM che la Polaroid Corporation hanno pubblicato differenti studi al riguardo. E nel 2004 Cataldo ha studiato l'interazione tra O₃ e la CuPc per la sua similarità strutturale con l'emoglobina. Egli

²⁵R. Mazzari, *Tesi di L.M. Studio del degrado cromatico di pitture murali da interno contenenti blu ftalocianina di rame(II)*, Università di Padova, **A.a. 2012/2013**

²⁶ P.M. Whitmore, G.R. Cass, J.R. Druzik, *The Ozone fading on traditional natural organic colorants on paper*, JAIC **1987**, Volume 26, Number 1, Art 4 pp 45 to 58

²⁷ *Protection of Works of Art From Atmospheric Ozone*, Research in Conservation, The Getty Conservation Institute, **1989**

²⁸ Drisko, K.; Cass, G.R.; and Druzik, J.R. "Fading of Artists' Pigments Due to Atmospheric Ozone." Paper read at 77th APCA Meeting, **1984**, San Francisco

ha evidenziato come la CuPc pur venendo attaccata e degradata, contemporaneamente catalizzi la decomposizione dell'ozono stesso²⁹.

Grazie a questo suo potere ossidante, l'ozono viene impiegato nella sterilizzazione e deodorizzazione dell'acqua potabile e delle acque per piscina, nella conservazione di alimenti e negli impianti industriali dei colorifici per il trattamento delle acque reflue.

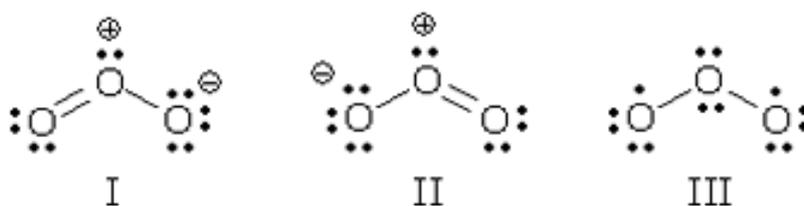
1.5.1 L'ozono O₃³⁰

L'Ozono è un gas altamente reattivo, poiché instabile, di colore bluastro ad elevate concentrazioni e dotato di un elevato potere ossidante (potenziale redox di +2.07 V). È irritante e dannoso per le vie respiratorie.

L'ozono ha un odore molto pungente ed ha una soglia di percettibilità olfattiva molto bassa (0,01 ppm in volume) proprio a questa caratteristica deve il proprio nome: dal verbo greco. ὄζω che significa "odoro".

Già sulla fine del sec. XVIII diversi autori avevano notato l'odore caratteristico prodotto dalle scariche elettriche nell'aria, ma il primo però a scoprire l'esistenza d'una sostanza ben definita alla quale si dovevano tali proprietà fu F. Schönbein nel 1840.

Chimicamente è una forma allotropica dell'ossigeno, formata da tre atomi di ossigeno così stabilizzati:



L'ozono piuttosto che essere un inquinante primario, può definirsi un prodotto secondario dell'interazione tra luce solare, O₂ e NO_x. Anche per questo non è stato semplice legiferare al riguardo.

²⁹ F. Cataldo, *On the action of ozone on the haemoglobin prosthetic group, haemin and haematoporphyrin: a comparison with the synthetic copper phthalocyanines*, *Polymer Degradation and Stability* 86, **2004**, 367-376, Elsevier

³⁰ Philip S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry, Volume 1-2*, Academic Press New York, **1978**

Il processo di formazione dell'O₃ viene chiamato meccanismo di Chapman e viene così riassunto:



In assenza di altri effetti (ad esempio antropici), questo ciclo prevede che la concentrazione di ozono si mantenga costante.

1.5.2 Meccanismi di reazione dell'O₃^{31,32}

Sebbene l'ozono sia una forma particolarmente reattiva dell'ossigeno, generalmente non si comporta come esso. L'ossigeno di tripletto agisce molto più lentamente e ha tempo di penetrare nel substrato, al contrario il degrado dovuto all'ozono è soprattutto superficiale. Nel settore delle gomme questo è particolarmente evidente nel così definito effetto *surface frosting*: come nei dipinti a olio si formano diramate crettature su tutta la superficie.

L'O₂ principalmente reagisce con radicali già formati (1,2) a causa di altri fattori (luce, calore, stress meccanici, metalli ecc.)

“



innescando reazioni di autossidazione in cui il radicale perossido formatosi reagisce con un atomo di idrogeno portando alla formazione di un idroperossido (3) che si decompone poiché instabile (4) e propaga così il meccanismo di degrado.



³¹ Idem

³² Fernando J. Beltran, *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, Taylor & Francis e-Library, 2005

Tale reazione auto-catalitica può avere termine con la rottura della catena polimerica (*chain scission*) (5) o con la formazione di un network tra due differenti radicali (*cross linking*) (6,6bis).



I processi di ossidazione che coinvolgono l'ozono coinvolgono preferenzialmente molecole con legami insaturi di cui le olefine sono le maggiormente studiate.

L'ozono reagisce, più o meno velocemente, con grossa parte dei composti organici: olefine, alchini, composti aromatici, vari gruppi nucleofili (ammine, fosfine, ecc.), doppio legame C-N e C-S, gruppo carbonilico, legami C-H, C-Si, composti organometallici e altri.

E' stato riscontrato il seguente comportamento preferenziale da parte dell' O₃ nel reagire con i seguenti gruppi (tab.2):

Alcheni	C=C
Gruppo amminico	$\begin{array}{c} \\ -\text{N} \\ \end{array}$
Triplo legame	$\text{C}\equiv\text{C}$
Gruppo carbonilico	$\text{C}=\text{O}$
Gruppo imminico	$\text{C}=\text{N}$
Doppio legame	$\text{C}=\text{S}$
Gruppo Azo	$\text{N}=\text{N}$
Gruppo Arilico	$-\text{Ar}$
Singolo legame	$\text{C}-\text{C}$

Tabella 2. Principali gruppi ozono reattivi

Coerentemente con la propria struttura di risonanza, vista nel capitolo precedente, l'ozono può agire come 1,3-dipolo (processo di ozonolisi), elettrofilo o nucleofilo.

Ozonolisi

A causa della sua struttura dipolare, una molecola di O₃ può effettuare una ciclo-addizione con composti in cui sono presenti legami insaturi. Tale reazione quando coinvolge alcheni viene chiamata ozonolisi (fig.12).

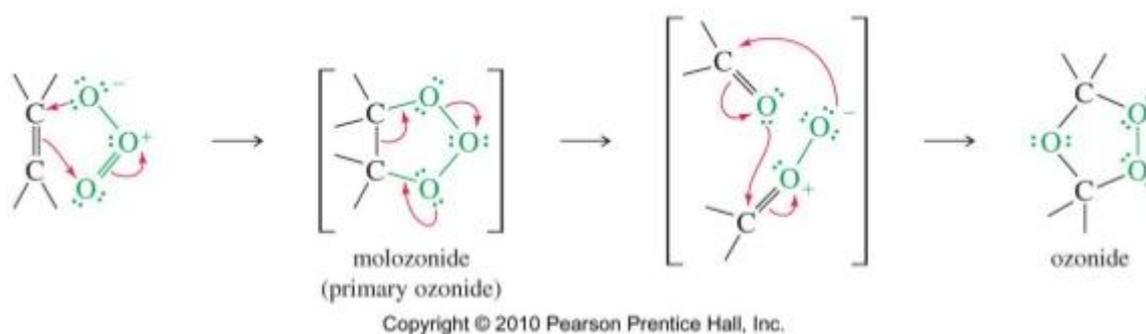


Figura 12. Schema riassuntivo del processo di ozonolisi: rottura del doppio legame, formazione dell'ozonuro primario per cicloaddizione 1,3-dipolo dell'ozono e riarrangiamento della molecola come ozonuro secondario.

Il meccanismo di reazione accettato attualmente è stato spiegato da Criegee negli anni '50. Tutti e tre gli atomi di O presenti nella molecola di O₃ concorrono alla reazione.

Nella prima fase, la rottura del doppio legame C=C e la ciclo-addizione dell'ozono, portano alla formazione di ozonuri primari, intermedi molto instabili ed esplosivi, che si scompongono in aldeidi o chetoni e ossidi di carbonile (fig.13). Quest'ultima molecola, chiamata anche intermedio di Criegee, è la chiave del meccanismo di ozonolisi. E' un intermedio avente un gruppo carbonilico il cui ossigeno è legato ad un altro atomo di ossigeno avente carica formale negativa. La struttura elettronica di questa molecola è oggetto di dibattito³³ e può possedere carattere zwitterionico o diradiale a seconda delle condizioni sperimentali (es.: solvente)³⁴ o dei sostituenti alchilici.

³³ Sander, W. (1990), *Carbonyl Oxides: Zwitterions or Diradicals?*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29: 344–354. doi:10.1002/anie.199003441

³⁴ Joel F. Liebman, Alexander Gree, a cura di, *The Chemistry of Peroxides, Volume 3 Cap. 14*, PATAI's Chemistry of functional group, 2014

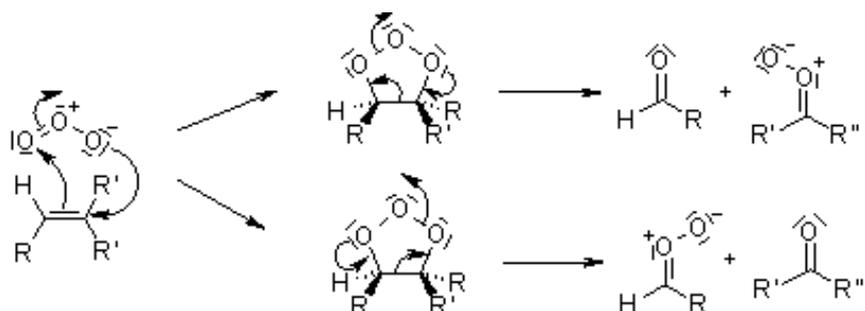


Figura 13. Meccanismo di Criegee per l'ozonolisi. Fase I: formazione di un ozonuro primario che si decompone dando un'aldeide o un chetone e un carbonile ossido.

I prodotti della decomposizione dell'ozonuro primario si ricombinano per formare molteplici possibili ozonuri secondari (fig. 14). Più stabili dei precedenti, sono 1,2,4-triossolani: composti caratterizzati dalla presenza di un anello a cinque atomi.

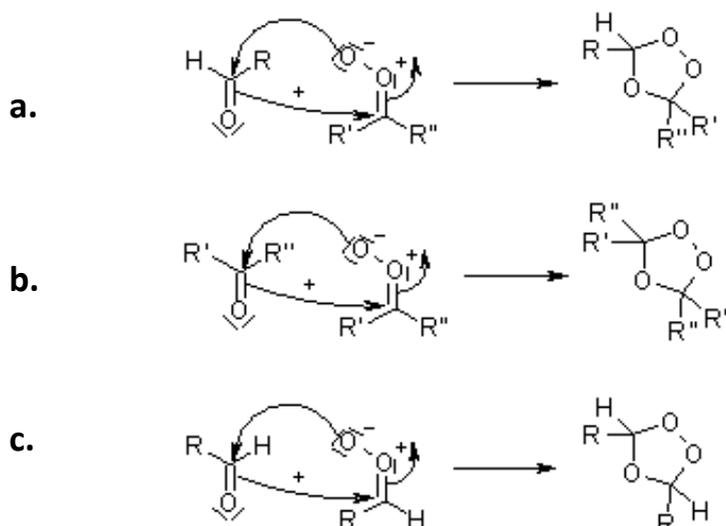


Figura 14. Formazione di tre possibili ozonidi secondari dalla reazione tra un ossido di carbonile e aldeide (a, c) o chetone (b)

Addizione elettrofila

Vi sono casi in cui le olefine reagiscono con solo un atomo di ossigeno, dei tre presenti nella molecola di ozono, e l' O_2 è un prodotto secondario. In questo caso si ha la rottura del solo legame π e la formazione di epossidi (Fig. 15). Tale reazione può essere competitiva a quella di ozonolisi.

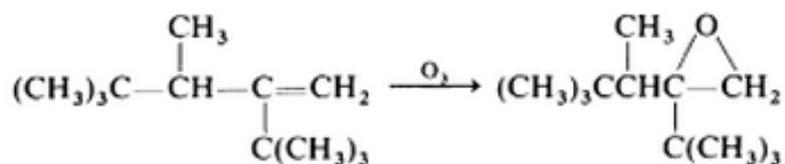


Figura 15. Primo epossido isolato da Baker come prodotto di attacco elettrofilo dell'ozono su una olefina stericamente ingombra³⁵.

In presenza di composti aromatici, soprattutto se sostituiti con elettroni – donatori (es. –OH e –NH₂) in posizione orto e para, l'ozono funge fortemente da elettrofilo.

Addizione nucleofila

In una delle proprie strutture di risonanza, l'ozono ha una carica negativa su uno degli atomi di ossigeno terminali.

Questo trasferimento di carica conferisce almeno teoricamente un carattere nucleofilo alla molecola.

Reazioni di addizione nucleofila possono avere luogo quando vi è carenza di elettroni e in particolare in composti che contengono gruppi elettrone-attrattori come –COOH e –NO₂. Attività nucleofila può essere osservata soprattutto in composti non olefinici, come in presenza di doppi o tripli legami C-N.

1.6 SOLUZIONI IN LETTERATURA

In letteratura l'approccio al problema dell'attacco da parte dell'ozono, varia in base al sistema che lo subisce e al settore in cui questo trova impiego. Si può procedere additivando prodotti che interagiscano con l'ozono al posto della molecola che subirebbe il degrado, o modificandola con opportuni sostituenti.

Stabilizzanti per polimeri

Il settore dove maggiore è stata la ricerca fino ad ora è quello dei materiali polimerici, specialmente gomme naturali e sintetiche, dove le conseguenze di ossidazione e ozonolisi sono più evidenti. Per proteggere tali polimeri dal degrado vengono usati antiossidanti e antiozonanti.

³⁵ Philip S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry, Volume 1-2*, Academic Press New York, 1978

Gli antiossidanti che fungono da inibitore dell' auto-ossidazione, interferendo nella reazione di propagazione del radicale o impedendone la formazione sono detti antiossidanti primari e sono soprattutto ammine o fenoli. Gli antiossidanti secondari invece decompongono il perossido che si formano negli stadi intermedi dell'ossidazione e sono fosfiti e tioesteri.

L'esatto meccanismo di protezione che coinvolge gli antiozonanti non è ancora chiaro. Dei differenti meccanismi proposti quello maggiormente condiviso e supportato sperimentalmente è quello chiamato *Competitive Reaction Theory*. Essa propone due ulteriori possibili meccanismi di superficie:

- *Scavenger Theory*: l'antiozonante agisce da materiale di sacrificio. Migra in superficie e reagisce selettivamente con l'ozono, a beneficio dei doppi legami del polimero, finché non viene esaurito.
- *Protective Film Theory*: dopo che l'antiozonante si è esaurito completamente, i suoi prodotti di degrado formano un film inerte all'ozono fungendo da strato passivante.

Vengono suddivisi in *staining* e *non-staining* a seconda che colorino o meno il prodotto e devono avere eccellente resistenza all'evaporazione, all'ossidazione e solvatazione. Devono essere non-mutagene e sostenibili economicamente.

La famiglia di antiozonanti più commercializzata è quella delle *para*-fenilendiammine (PPD, Para-PhenyleneDiamine, fig.16), le cui differenti caratteristiche chimico-fisiche dipendono dai sostituenti sugli atomi di azoto.

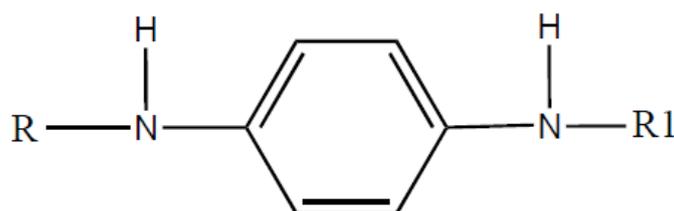


Figura 16. Struttura generica delle PPD

Vi sono anche antiozonanti di tipo fisico, che non reagiscono con l'ozono, ma formano direttamente una barriera superficiale inerte. Le cere idrocarburiche, come la paraffina e le cere microcristalline sono le più usate. I loro legami saturi sono inerti all'ozono e le loro caratteristiche di solubilità e capacità di migrare dal bulk in superficie le rendono adatte allo scopo. Inoltre sono incolori e hanno un basso costo. Nella maggior parte dei casi però vengono utilizzate in combinazione con

antiozonanti di tipo chimico, a causa della loro instabilità termica (sono difficilmente lavorabili con $T < 10^{\circ}\text{C}$ e $T > 50^{\circ}\text{C}$) e possono essere meccanicamente perse durante i processi di lavorazione.

Sia gli antiossidanti che gli antiozonanti possono venire additivati singolarmente, insieme o con l'aggiunta di *light stabilizers*: HALS (hindered amine light stabilizer) e assorbitori UV. Entrambi, pur con comportamenti differenti, inibiscono o rallentano la produzione di radicali prodotti nel primo step della foto-ossidazione. Gli assorbitori UV prevengono la fotolisi del polimero, assorbendo i raggi UV e dissipando tale energia tramite un trasferimento di protoni intramolecolare. Le HALS invece fungono da *scavenger*, combinandosi con i radicali già formati.

Trattamento della CuPc nell'Imaging

Un differente e più moderno approccio al problema, riscontrato in letteratura, concerne il settore dell'*imaging*. La stampa Ink Jet richiede elevate prestazioni e il sistema necessita che tutti i componenti siano in soluzione; ecco che larga parte dei comuni antiozonanti già disponibili sul mercato non sono adatti poiché, insolubili in sistemi acquosi, modificherebbero le proprietà dell'inchiostro.

Hasan nel 2005, constatando che gli Amminontrachinoni (AminoAntraQuinones, AAQ, fig. 17) contengono i medesimi gruppi funzionali responsabili delle proprietà antiozonanti delle PPDs, eseguì dei test per provarne l'efficacia come *scavenger* per accrescere la stabilità all' O_3 della CuPc. La presenza di gruppi elettron-donatori ($-\text{NH}_2$) nelle molecole di AAQ o gruppi in grado di aumentarne la densità elettronica ($-\text{NHR}$) rende gli AAQ degli *ozone scavenger* e accresce effettivamente la resistenza della CuPc all'ozono. Particolare non trascurabile, ai fini di questa tesi, è che anche gli AAQ sono degli HPP e quindi apporteranno una variazione colorimetrica al prodotto finale.

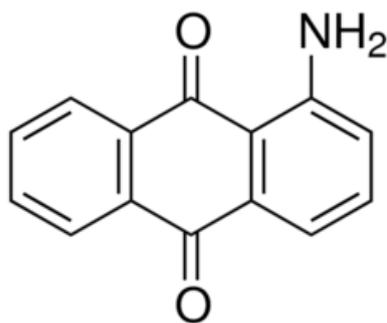


Figura 17. Struttura 1-amminoantrachinone

L'evoluzione di questo studio, nel 2007, fu valutare l'aumento della stabilità all'ozono della CuPc opportunamente sostituita.

In seguito furono testati gli effetti di diversi sostituenti, nella molecola di CuPc, sulla resistenza all'ozono. La presenza di gruppi allilici agisce come *ozone scavenger*, e produce un effetto ipsocromico, lo spostamento colorimetrico verso il blu (*blueshift*), poiché promuove un impacchettamento a "sandwich" delle varie molecole di CuPc chiamato *H-aggregation* o π - π stacking (Fig. 18).

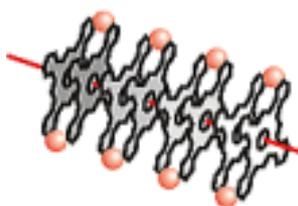


Figura 18. Schematizzazione dell' H aggregation

L'aggregamento è un concetto che viene ripreso dal gruppo di ricerca della FUJIFILM nel 2008. Per aumentare la resistenza della CuPc all'ozono, hanno modificato il design della molecola per aumentarne il potenziale ossidativo e l'efficacia d'impacchettamento allo scopo di creare anche una barriera fisica superficiale.

In questo progetto di tesi, si è proceduto testando additivi proposti per il settore delle plastiche. Nonostante le notevoli differenze tra gli ambiti, trattandosi di un primo approccio, è parso più economicamente accessibile la ricerca di un additivo piuttosto che una modifica del pigmento CuPc utilizzato.

Gli additivi testati sono stati scelti tra le varie HALS, Antiossidanti e Antiozonanti proposti dal mercato per le loro proprietà *non-staining*, la forma merceologica del prodotto e la presunta compatibilità col sistema verniciante.

1.7 Gli additivi sperimentati

Come già specificato in precedenza in questa tesi si sono provati differenti additivi, anche non solitamente adottati nel settore dei prodotti vernicianti. Sebbene sia stato precedentemente appurato che la causa principale del degrado del pigmento blu CuPc sia l'ozono, si è orientata la scelta verso prodotti che:

- i. possano fungere da materiale di sacrificio, grazie alla loro struttura chimica ricca di doppi legami coniugati;
- ii. abbiano dichiarate proprietà antiossidanti o antiozonanti;
- iii. blocchino o rallentino la formazione di radicali per reazione fotochimica.

Non solo quindi antiozonanti, ma anche materiali che bloccano processi di ossidazione o degrado fotochimico che potrebbero essere concausa o incrementare il fenomeno di degrado del pigmento.

Ogni additivo è stato, altresì, selezionato per la sua compatibilità col sistema: si tratta infatti di prodotti in fase liquida o pre-dispersi in emulsione acquosa.

Di seguito si riporta una descrizione dei prodotti, facendo riferimento alla scheda tecnica, e l'eventuale numero di CAS (*Chemical Abstracts Service*) nel caso si tratti di una singola precisa sostanza chimica.

Prodotti a base di oli siccativi

Prodotto	Descrizione	N° CAS
ALKYD	<ul style="list-style-type: none">• Emulsione alchidica ~60% in / medium acquoso.• Tipo d'olio: tall oil• Lunghezza d'olio(contenuto di acidi grassi insaturi):~63%	
OLIO DI LINO CRUDO	Olio siccativo composto da trigliceridi con elevata % di acidi grassi insaturi (53% acido α -linolenico, 22% acido oleico, 14% acido linoleico).	8001-26-1
TUNG OIL	Olio siccativo composto da trigliceridi contenenti 82% di acido α -eleostearico, un acido grasso con molteplici punti di insaturazione coniugati.	8001-20-5

Proprietà antiossidanti

Prodotto	Descrizione	N° CAS
ANTIOS-1	Mistura di additivi per la stabilizzazione delle materie plastiche. Principio attivo: 30-50%	36443-68-2
ANTIOS-2	Liquido incolore. scarsa volatilità, funzione di antiossidante per polimeri.	96152-48-6
LIMONENE	Monoterpene ciclico	138-86-3

Proprietà antiozonanti

Prodotto	Descrizione	N° CAS
ANTIOZ	Antiozonante non staining. Contenuto: <ul style="list-style-type: none">• Etere-benzil-3-cicloesene-1ilidenmetilico 73-77%• Ossido di benzile 20%• 2,6-di-terz-butyl-p-cresolo 2.5-3%	22428-48-4 103-50-4 128-37-0
CERA-1	Dispersione cera polietilenica/acqua. Contenuto solido: 59-61%	/
CERA-2	Dispersione cera/idrocarburi de aromatizzati. Mistura di cera polietilenica e sottili particelle di silice. Contenuto solido: 17-19%	/
CERA-3	Liquido giallognolo. Cloro-paraffina a catena media C14-C17	/

Light stabilizer

Prodotto	Descrizione	N° CAS
HALS-1	ammina	192268-64-7
UV-2	Benzotriazolo	95-14-7

2. SCOPO DELLA TESI

Quello dell'arte contemporanea è un mondo dinamico e soggetto all'estro del singolo artista, quindi imprevedibile. La gamma di materiali utilizzati si è ampliata notevolmente da inizio Novecento e sempre di più esulano dall'ambito artistico e sono quasi totalmente di tipo industriale. Ecco che a causa di questa crescente interconnessione non si può più prescindere da studi che esulino dal proprio settore e diventa necessario ampliare la ricerca.

Nell'ambito dei pigmenti organici impiegati nel settore dei prodotti vernicianti contemporanei, le proprietà di resistenza alla luce e agli agenti atmosferici trova grande interesse per gli utilizzatori. In questi ultimi anni si sono evidenziati fenomeni di variazione cromatica causati da fattori esterni al prodotto verniciante. Dal lavoro di tesi svolto nel 2013 da Mazzari presso il Colorificio San Marco in collaborazione con l'Università di Padova è emerso che alcuni pigmenti organici, tra cui il pigmento PB 15:1, una ftalocianina del rame, oltre ad avere interazioni con fattori ambientali come luce e agenti atmosferici, sono soggetti all'attacco dell'ozono che genera variazioni cromatiche.

Questo lavoro vuole essere il naturale proseguo di tale studio. Il progetto consiste nell'individuare una possibile soluzione per il miglioramento della resistenza del pigmento PB 15:1 nei confronti dell'ozono. Nel settore dell'edilizia i pigmenti vengono impiegati all'interno di un veicolo, detta pasta colorante, successivamente utilizzata per colorare i prodotti vernicianti di diversa natura. L'obiettivo del progetto è sviluppare una pasta colorante, con il pigmento PB 15:1, verificando la resistenza all' O_3 mediante test accelerato e individuando una possibile soluzione attraverso l'impiego di additivi che garantiscano maggior protezione al pigmento.

Per uno studio sistematico del problema si è deciso di lavorare su due fronti:

- I. analisi dei prodotti di degrado;
- II. ricerca di un additivo, compatibile col sistema verniciante, in grado di bloccare o schermare l'attacco dell'ozono.

In letteratura vi sono poche informazioni rispetto a tale problematica e si è dovuto spaziare in diversi settori, come quello di prodotti per materie plastiche.

3. STRUMENTAZIONE

3.1 Spettrofotometro

Uno spettrofotometro per la misura del colore permette di ottenere informazioni sulle proprietà colorimetriche di un certo campione tramite una curva di riflettanza o trasmittanza spettrale dalla quale, attraverso sistemi di calcolo, ricava tramite i parametri CIE Lab*.

Gli spettrofotometri sono formati da una sorgente luminosa, per illuminare e osservare il campione, un policromatore, un fotodetector e un dispositivo di output. In questa tesi la sorgente luminosa utilizzata è una lampada alogena al tungsteno, che segue i parametri dell'Illuminante Standard A stabilito dalla CIE nel 1931³⁶.

La CIE ha stabilito le condizioni geometriche di osservazione per la misura delle proprietà ottiche dei materiali: il fascio incidente e quello osservato possono essere direzionali o emisferici.

Nella geometria emisferica la luce dalla sorgente entra in una sfera bianca solitamente di solfato di bario e la luce diffusa illumina il campione da tutti gli angoli. La geometria di osservazione direzionale è invece definita dagli angoli di incidenza e di osservazione rispetto la normale del campione.

La luce riflessa o trasmessa dal campione è diretta verso un monocromatore che seleziona una banda stretta di lunghezze d'onda (≈ 10 nm) alla volta e le invia al detector, un fotodiodo di silicio. Questo riceve i vari intervalli di lunghezze d'onda e da segnale elettrico vengono fornite le coordinate di colore richieste oppure lo spettro relativo.

In questo elaborato è stato utilizzato uno spettrofotometro da banco "color viewTM".

Caratteristiche "color viewTM"

Illuminazione	0°/45° incidente
Area campionamento	9mm
Range Spettrale	380nm – 720nm
Intervallo spettrale	10nm
Incertezza misura (σ)	<0.10 ΔE

³⁶ "L'Illuminante A rappresenta una sorgente di luce incandescente a circa 2856° K ($\approx 2582.8^\circ$ C)". Michael DiCosola, *Understanding Illuminants*, 1995, X-Rite

3.2 Spettrometro FTIR - ATR³⁷

La spettrofotometria infrarossa (IR) è una tecnica molto nota in campo chimico per lo studio e la caratterizzazione di composti organici. Si tratta di una tecnica di analisi molecolare nella quale sono misurate transizioni tra livelli energetici *vibrazionali* (*stretching e bending*), che richiedono energia corrispondente a radiazioni nella regione infrarossa tra i 4000 e 500 cm^{-1} , definita medio IR. Con questa tecnica è possibile avere informazioni sui *gruppi funzionali* presenti nelle molecole che formano il campione e quindi, indirettamente, sulle molecole stesse. Le informazioni sono prevalentemente di tipo *qualitativo*: è possibile sfruttare tali assorbimenti per l'identificazione di un composto incognito, semplicemente confrontando lo spettro sperimentale con spettri di composti noti presenti in letteratura. L'aspetto quantitativo è scarsamente sfruttabile, anche se confrontando l'area di determinati picchi si può avere un'idea dei legami che si formano o vengono rotti ad esempio durante i diversi step di una reazione chimica.

Il campo spettrale indagato è quello definito del medio IR (MIR), Ogni transizione vibrazionale, come quelle elettroniche e rotazionali, ha una specifica energia che dà luogo ad un assorbimento della regione infrarossa in una specifica regione. Ogni gruppo funzionale può avere più modi vibrazionali che corrispondono ad energie diverse; allo stesso tempo gli assorbimenti dei differenti gruppi funzionali corrispondono ad energie simili anche se presenti in molecole diverse.

La frequenza che corrisponde ad una determinata vibrazione è determinata dalla forza dei legami e dalla massa degli atomi coinvolti. Alcune regole generali sono le seguenti:

- le frequenze di stretching sono più alte di quelle di bending, perchè è richiesta meno energia per piegare un legame piuttosto che per allungarlo
- i legami con idrogeno hanno frequenze di stretching più alte di quelli con atomi più pesanti
- i tripli legami hanno frequenze di stretching più alte di quelle corrispondenti dei doppi legami, a loro volta più alte dei corrispondenti legami singoli, es.:

C-C • 700-1200 cm^{-1}

C=C • 1620-1680 cm^{-1}

C≡C • 2260-3030 cm^{-1} .

³⁷ Ganzerla R., Università degli Studi Ca' Foscari di Venezia, Appunti di Lezione dal Corso "Pigmenti inorganici tradizionali" del C.d.L.: S.C.C.R. Venezia, A.A. 2009/2010.

La regione 1450-600 cm^{-1} è normalmente difficile da interpretare e viene chiamata regione di *fingerprint*, poiché è caratteristica di ciascuna molecola.

Gli spettrofotometri IR più diffusi sono quelli a *Trasformata di Fourier*, nei quali, attraverso un sistema di raccolta della radiazione luminosa noto come *Interferometro di Michelson* e basato su uno specchio in movimento, lo spettro IR è registrato contemporaneamente in tutto il range richiesto.

L'integrale della funzione matematica che esprime l'interferogramma prende il nome di *Trasformata di Fourier*.

La tecnica di Riflettanza Totale Attenuata (ATR) ha negli ultimi anni rivoluzionato le analisi FTIR in trasmissione in quanto nella preparazione di tali campioni si riscontravano le maggiori cause di errore per scarsa riproducibilità e la complessità dei metodi di preparazione del campione stesso.

Adatta per qualsiasi materiale che possa essere posizionato a diretto contatto col supporto. Il raggio viene riflesso più volte sulla superficie interna del cristallo e quindi sul campione, generando uno spettro di riflettanza del campione stesso. Nella modalità ATR i raggi infrarossi sono diretti all'interno di un cristallo ad alto indice di rifrazione (diamante, AgCl, ZnSe o germanio e tallio) su cui è posizionato il campione. I raggi, riflettendosi più volte sulla superficie interna del cristallo, creano un'onda che si proietta sul campione. Parte dell'energia dell'onda è assorbita dal campione e la radiazione riflessa è restituita al rivelatore, originando uno spettro di riflettanza. La risposta analitica proviene da uno strato superficiale di 2-3 μm del campione.

Per le analisi FTIR-ATR è stato usato uno spettrometro Nicolet ID5 con cristallo in diamante.

3.3 Camera ad ozono

La strumentazione consta di una camera in acciaio inox dove si possono posizionare più campioni da trattare con note concentrazioni di ozono (Fig.19).

A causa del suo breve tempo di dimezzamento, l'ozono viene prodotto sempre sul posto da un generatore di ozono chiamato ozonizzatore. I due metodi principali di produzione di ozono sono l'uso di lampade UV e celle ad effetto corona. La produzione di ozono per effetto corona è più comune al giorno d'oggi in quanto

presenta alcuni vantaggi quali maggiore sostenibilità, efficienza e convenienza nei costi.

La radiazione Uv solitamente viene utilizzata dove è richiesta la produzione di piccole quantità di ozono.

Nel generatore l'ozono è prodotto dall'ossigeno come risultato diretto di una scarica elettrica. Sono presenti due elettrodi con differenza di potenziale. La scarica elettrica così creata rompe la molecola di ossigeno e forma due radicali che si combinano con le ulteriori molecole di ossigeno per formare l'ozono.

Nella camera, a temperatura regolabile, sono posizionate due ventole in modo da distribuire l'ozono nel modo più uniforme possibile al suo interno. Dalla parte opposta rispetto all'ingresso è posizionato un foro dal quale fuoriesce l'ozono non reagito ed eventuali prodotti secondari delle reazioni avvenute.

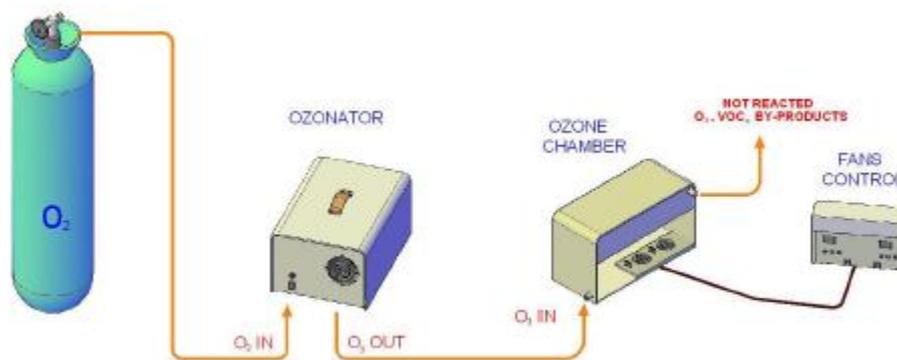


Figura 19. Schema della strumentazione utilizzata per i test di resistenza all'ozono.

4. PROCEDURA SPERIMENTALE

4.1 Studio del meccanismo di degrado

Con lo scopo di studiare il degrado del pigmento CuPc, si sono preparati tre differenti campioni:

- A. STD pasta contenente PB 15:1 diluita con acqua (1:1);
- B. pasta contenente PB 15:1 diluita con acqua (1:1);
- C. 0,15g PB 15:1 + una goccia bagnante PEG in 25mL di H₂O.

Il campione A funge da standard per eventuali confronti col suo corrispettivo degradato (campione B). Il campione C, privo di additivi, può essere utile nel caso lo spettro IR del B sia poco leggibile causa interferenze date dagli additivi presenti nella pasta. Ciascun campione è stato steso a spessore fisso e noto (120µm) su vetrino da laboratorio. I campioni B e C sono stati esposti a flusso d'ozono al 90% per 8 h. Ad intervalli di 2h sono state effettuate l'osservazione al microscopio e l'analisi FTIR-ATR sui campioni trattati.

Si è inoltre provato a far gorgogliare l'ozono all'interno di un becher contenente una dispersione acquosa di PB 15:1. Purtroppo a causa delle difficoltà operative è stato impossibile prolungare il flusso per più di 2h.

4.2 Gli additivi sperimentati

I vari prodotti che si sono sperimentati sono stati aggiunti³⁸ in alcuni casi nella formulazione della pasta, in altri all'interno della pittura.

I campioni da esaminare sono stati preparati aggiungendo 1% di pasta colorante blu acquistata alla dispersione stiroil-acrilica. Oltre al pigmento PB15:1 si è scelto di aggiungere un pigmento giallo in rapporto 1:2. Nel mercato italiano spesso le paste contenenti CuPc vengono utilizzate in combinazione con altri pigmenti (organici e/o inorganici). Una delle combinazioni adottate come standard interno è quella con il pigmento giallo ossido di ferro (P.Y. 42) resistente a qualsiasi fattore di degrado.

³⁸Nel decidere la quantità da additivare ci si è attenuti alle percentuali consigliate dalla Ditta nella scheda tecnica del singolo prodotto.

Prove effettuate precedentemente dal laboratorio del Colorificio San Marco hanno dimostrato che l'utilizzo di questa pasta nel sistema non influenza in alcun modo il degrado³⁹.

Per ottenere i prodotti finali colorati (compreso lo standard), 1% di pasta blu e 0,5% di pasta gialla sono stati aggiunti alla pittura bianca, mescolando il tutto prima a mano e successivamente in un agitatore giroscopico per 3 minuti.

In pasta:

<u>CAMPIONE</u>	<u>QUANTITA' %</u>	<u>Q.tà % su PRODOTTO FINITO</u>
HALS-1	1%	0.01%
ANTIOS-1	1%	0.01%
ANTIOZ-1	1%	0.01%
	5%	0.05%
TUNG OIL	10%	0.1%
LIMONENE	1%	0.01%
	5%	0.05%
CERA-1	5%	0.05%
CERA-2	5%	0.05%
CERA-3	5%	0.05%

Tabella 3. Campioni additivati all'interno della pasta

Sul prodotto verniciante finito:

<u>CAMPIONE</u>	<u>QUANTITA' %</u>
ANTIOS-2	1%
OLIO DI LINO	1%
ALKYD	0.5%
UV-2	1%
ANTIOS-1	1%

Tabella 4. Campioni additivati all'interno del prodotto verniciante

Ciascun campione è stato steso su un supporto normato di polivinilcloruro (PVC), chiamato lenetta, a spessore fisso e noto di 120µm.

Dopo 48h, per permettere al campione di essiccare in maniera uniforme, parte della lenetta supportante il campione, veniva sottoposta a flusso d'aria col 10% di O₃ per 5min.

³⁹ Rif. 21

Un campione del prodotto verniciante attualmente impiegato dall'Azienda è stato utilizzato come riferimento (STD) per tutti i test, con lo scopo di calcolare il ΔE .

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Studio del degrado

L'analisi FTIR-ATR ha permesso di seguire la dinamica del degrado e dovrebbe confermare quanto riscontrato in studi precedenti^{40,41}: l'ozono attacca il macrociclo della ftalocianina, rompendo il legame C=N, per dare derivati dell'acido ftalico.

Si sono effettuate le analisi sul campione tal quale e durante la degradazione a intervalli di 2h.

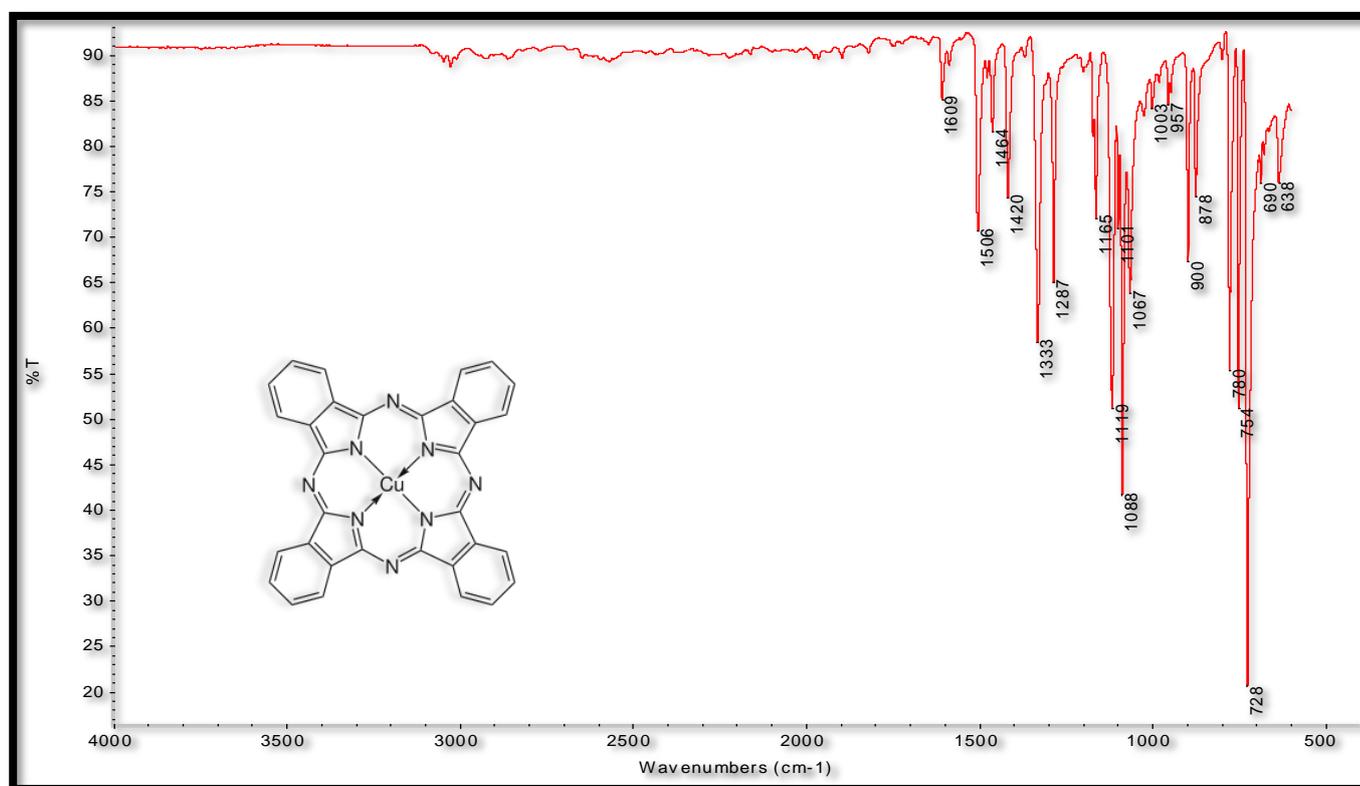


Figura 20. Spettro FTIR-ATR della CuPc adottata in questo elaborato

Lo spettro IR della CuPc (fig. 20) trova riscontro nei database⁴² e nelle varie fonti bibliografiche consultate. Di particolare interesse è stato lo studio pubblicato da D.

⁴⁰ R. Mazzari, *Tesi di L.M. Studio del degrado cromatico di pitture murali da interno contenenti blu ftalocianina di rame(II)*, Università di Padova, **A.a. 2012/2013** e cit.

⁴¹ Y. Fujie et alii., *Development of High Durability Cyan and Magenta Dyes for Ink Jet Printing System*, FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, No 54-**2009**

⁴² IRUG, Infrared & Raman Users Group, <http://www.irug.org/>

Verma et alii dell'Università del Nord Dakota⁴³ che ha permesso di confermare anche la fase polimorfica della CuPc in uso. In Tab.5 si trovano schematizzati i picchi con i corrispettivi movimenti di legame.

Picchi cm ⁻¹	Attribuzione bande
1609	deformazione C=C del macrociclo
1506	C=N stretching
1464	C-H bending nel piano
1420	C-C stretching isoindolo
1333	C-C stretching
1287	C-N stretching unità isoindolica
1165	C-N bending nel piano
1119	C-H bending nel piano
1088, 1067	C-H deformazione nel piano
900	vibrazione ligando metallico (Cu)
878	vibrazione in piano
780	C-N stretching nel piano
728	CuPc fase α (C-H def. fuori dal piano)
638	C-C def. anello fuori dal piano

Tabella 5. Attribuzione dei picchi della CuPc

Dopo una e due ore di gorgogliamento dell'ozono nella dispersione di PB15:1, se ne è prelevata una parte e, dopo aver fatto evaporare l'acqua, si è proceduto con la caratterizzazione, anche se non si è osservato alcuna variazione cromatica.

Sebbene si sia dovuto interrompere la procedura per difficoltà tecniche, il confronto tra i vari spettri (Fig.22) permette di osservare la formazione del caratteristico picco a 1732cm⁻¹ corrispondente al gruppo carbonilico indice di una possibile ossidazione in atto.

I soli picchi a 1245cm⁻¹, 2922 e 2853 cm⁻¹ potrebbero invece essere ricondotti al bagnante, un polietilenglicole (PEG), utilizzato per disperdere il pigmento. Infatti sono gli unici picchi mancanti nello spettro della CuPc tal quale, che trovano invece una possibile corrispondenza (a 2868 e 1244cm⁻¹) in quello della miscela di CuPc e bagnante (fig.21).

⁴³Devendra Verma, Rajalaxmi Dasha, Kalpana S. Katti, Douglas L. Schulz, Anthony N. Caruso, *Role of coordinated metal ions on the orientation of phthalocyanine based coatings*, Spectrochimica Acta Part A 70 (2008) 1180–1186, ELSEVIER

Il picco a 1732 cm^{-1} è invece dovuto alla formazione di un nuovo legame causato dal degrado della ftalocianina.

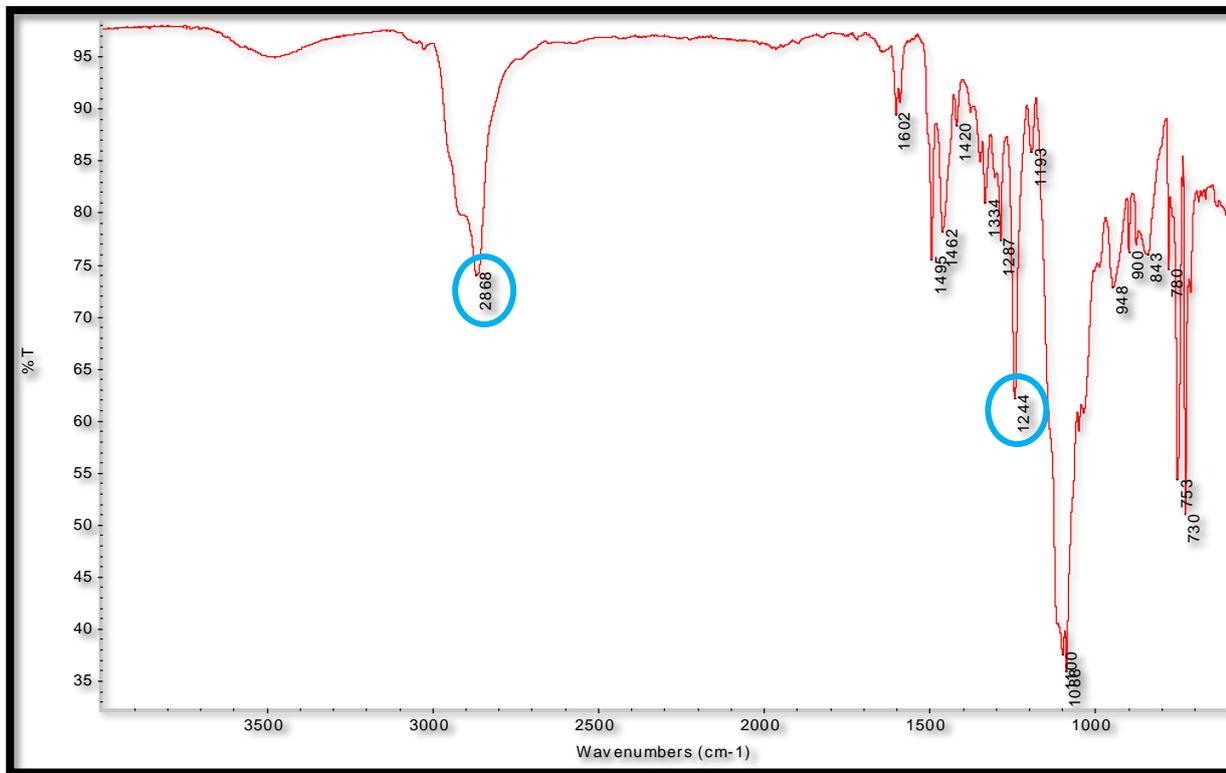


Figura 21. Spettro FTIR-ATR miscela CuPc e bagnante

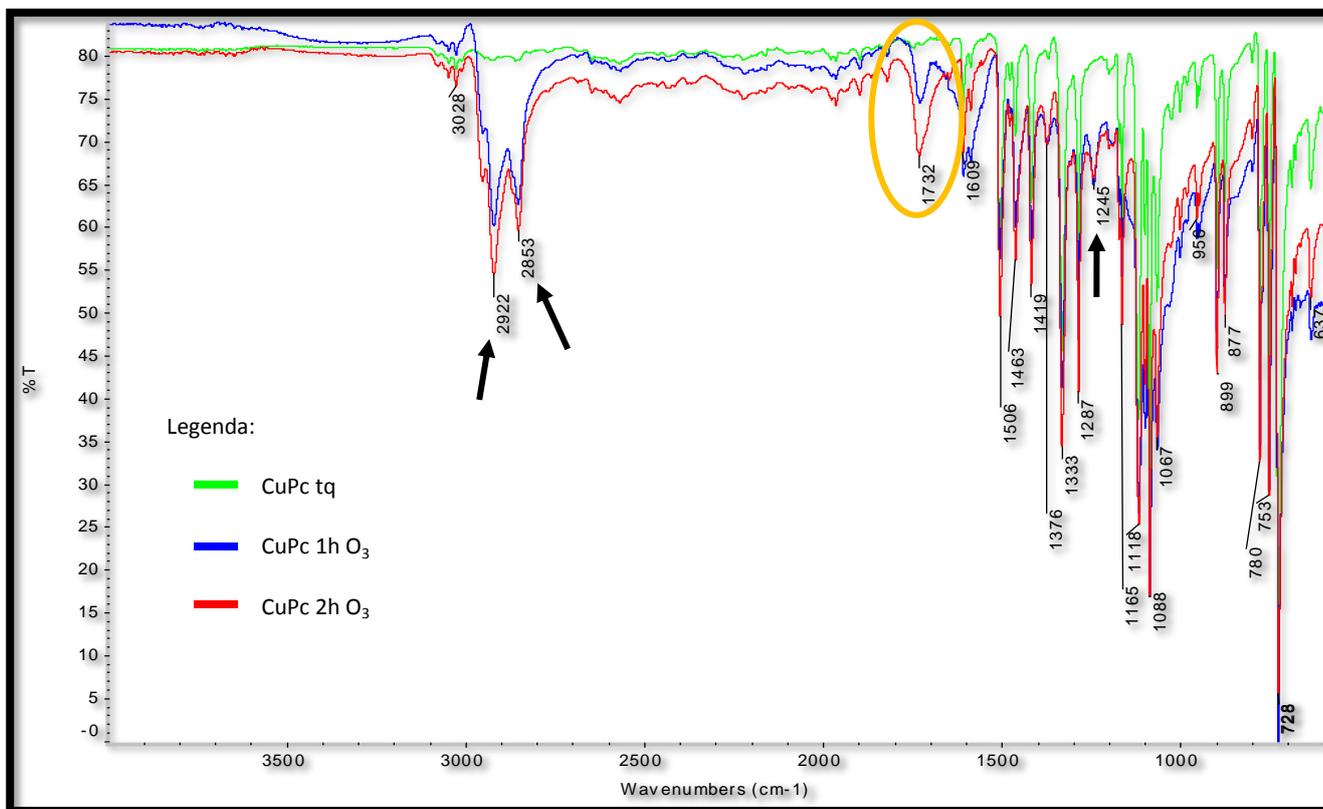


Figura 22. Spettri CuPc, durante differenti tempi di gorgogliamento dell'ozono, a confronto

Constatata la difficoltà nel lavorare con un sistema fisicamente instabile quale è il pigmento minimamente disperso, si è scelto di studiare il degrado della pasta colorante (fig. 23).

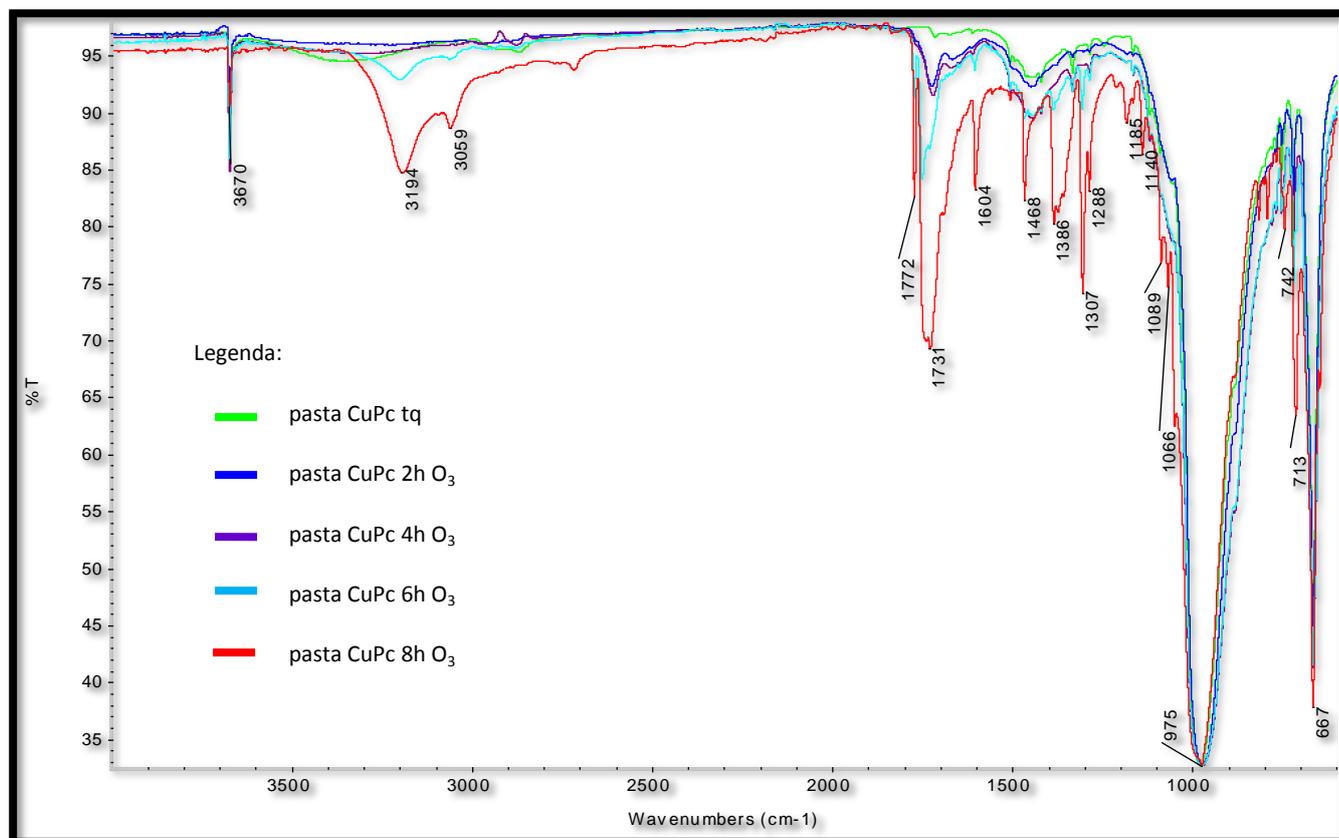


Figura 23. Confronto tra spettri FTIR-ATR della pasta CuPc a differenti stadi di degrado

La forte presenza dei picchi relativi al talco, usato come riempitivo, copre parte dello spettro della ftalocianina, ma permette comunque di apprezzare la formazione di nuovi picchi sintomo di un cambiamento in atto nella struttura della molecola.

Il talco è un fillosilicato di magnesio idrato e perciò gli possono essere attribuiti i picchi a 667 e 975 cm^{-1} relativi ai silicati e quello a 3670 cm^{-1} del gruppo ossidrile libero.

A 1772 e 1731 cm^{-1} si osserva un doppio picco riconducibile alla presenza di più gruppi carbonile vicini in un sistema $\text{O}=\text{C}-\text{X}-\text{C}=\text{O}$.

I campioni degradati, lasciati 20h in laboratorio, presentano sulla superficie una patina polverulenta bianca (fig.24) dall'aspetto cristallino poco adesa.

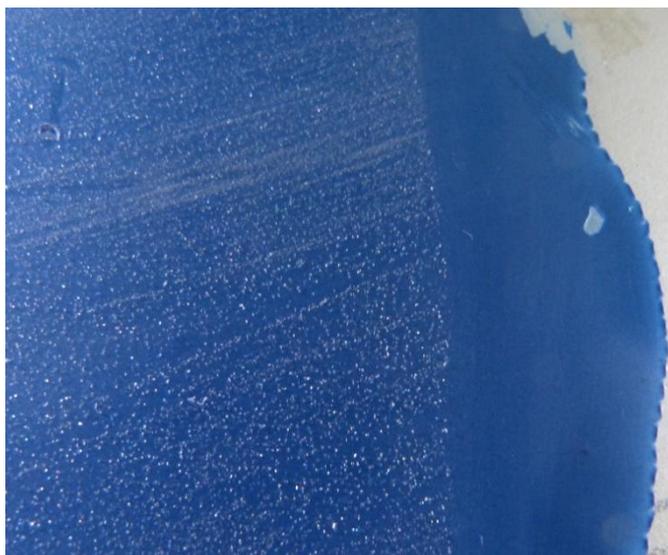


Figura 24. Presenza di patina bianca. Sulla destra è stata asportata meccanicamente.

Il campione B presenta una distribuzione dei cristalli più omogenea rispetto al C (fig. 25). Ivi, a causa della minor compatibilità tra i componenti del sistema, il pigmento non è ben distribuito e si può facilmente ipotizzare che anche il degrado avvenga in maniera disomogenea.

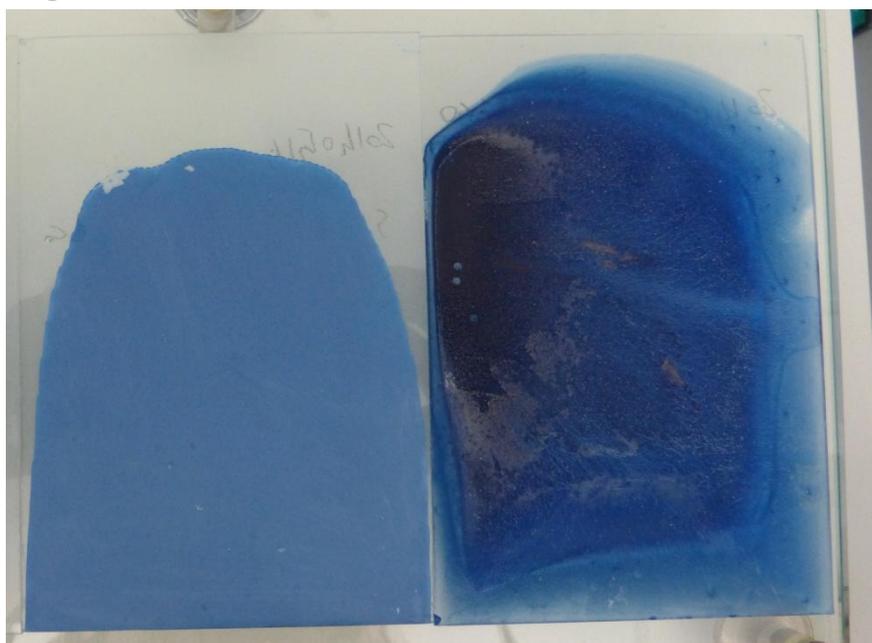


Figura 25. Differenti gradi di patinatura dei campioni B (a sinistra) e C (a destra).

Dopo aver appurato essere un prodotto della pasta degradata e non un agente estraneo al sistema, isolando i campioni, si è passato alla caratterizzazione della sostanza sempre con l'ausilio di un microscopio ottico bifocale e della tecnica FTIR-ATR.

Si è potuto osservare come tale patina fosse composta da molteplici strutture cristalline aciculari (fig. 26).

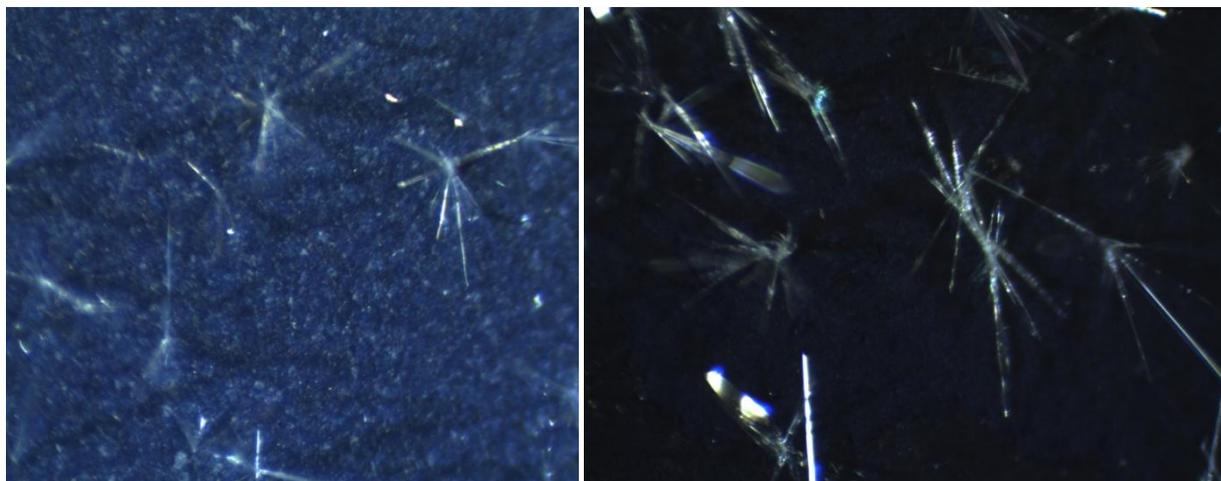


Figura 26. Ingrandimento (90x) cristalli aciculari presenti sulla superficie dei campioni degradati. B a sx, il C a dx.

Si è quindi passati a caratterizzare tale sostanza incognita. Lo spettro risultante (fig. 28) già a prima vista mostra un'importante somiglianza con lo stadio più degradato in fig. 23. Cercando una corrispondenza nelle librerie del software e in letteratura^{44,45}, si è trovata un'analogia con la molecola della ftalimide o isoindolo-1,3-dione (fig. 27).

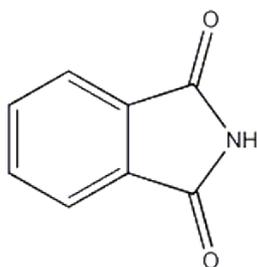


Figura 27. Molecola di ftalimide

Tale composto, derivato dell'anidride ftalica, è anche, come già detto, uno dei principali precursori della ftalocianina e si presenta sotto forma di "scagliette bianche cristalline"⁴⁶.

⁴⁴ http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4299/14/14_chapter%206.pdf e riferimenti 12 e 36

⁴⁵ N. Puviarasan, V. Arjunan, S. Mohan, *Turk. J. Chem* 26 (2002) 323–333.

⁴⁶ G. Vittorio Villavecchia, G. Eigenmann, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, Volume 4*, Hoepli, 1974

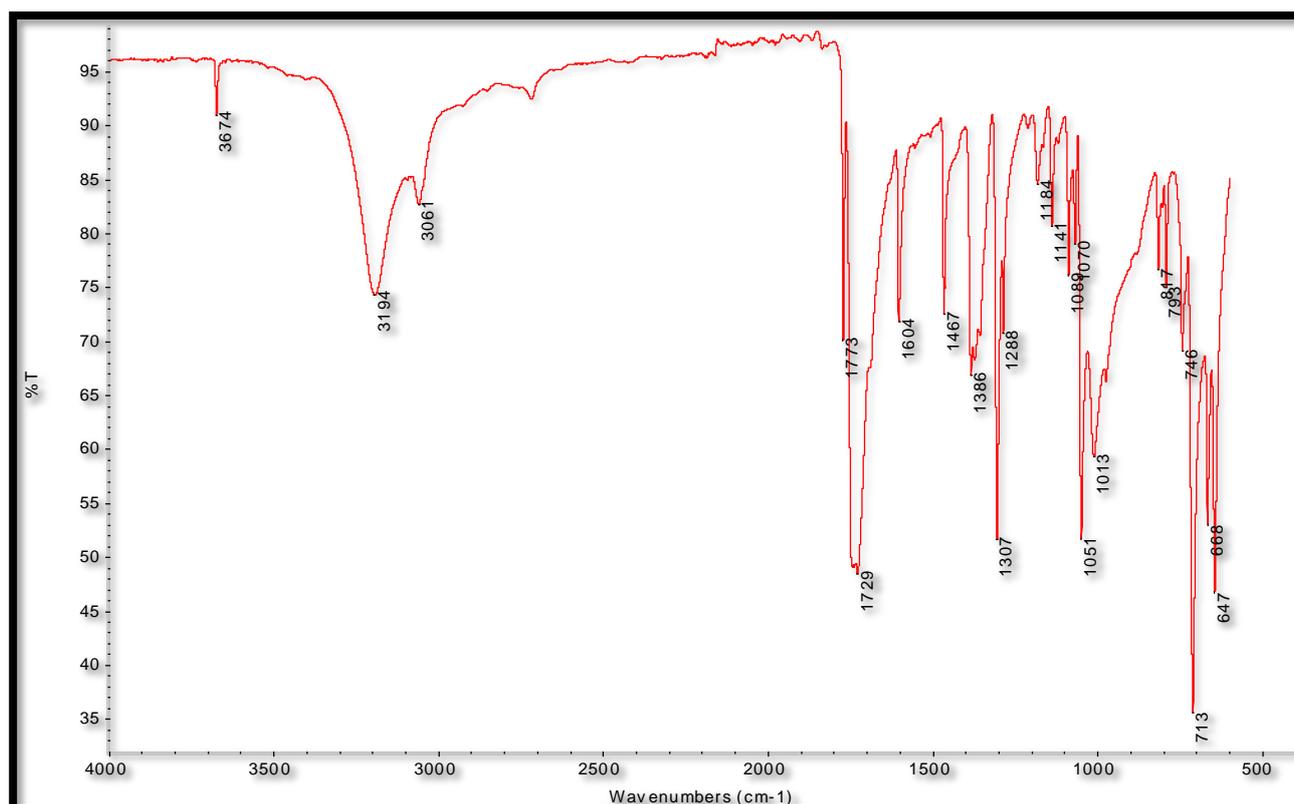


Figura 28. Spettro FTIR-ATR di un campione di polvere bianca cristallina

Nella tabella a seguire si riportano le possibili attribuzioni per i principali picchi osservati.

Picchi cm^{-1}	Attribuzione bande
3194, 3061	C-H stretching
1773, 1729	C=O stretching
1604, 1467	C=C stretching anello aromatico
1386, 1288	CNC stretching simmetrico
1070	CNC stretching asimmetrico
713, 647	deformazione dell'anello

Tabella 6. Possibile attribuzione dei picchi relativi alla sostanza incognita

Sebbene la spettrometria IR permetta di seguire qualitativamente i cambiamenti all'interno di una molecola, attraverso l'evoluzione di determinati picchi, è una tecnica poco precisa e che lascia abbastanza spazio all'interpretazione

dell'operatore. Utile per un primo approccio analitico, potrebbe essere associata a tecniche più precise, come la spettrometria di massa, che permetterebbero la ionizzazione della molecola e una sua migliore caratterizzazione anche durante le varie fasi di degrado⁴⁷.

5.2 Gli additivi sperimentati

Ciascun campione di pittura additivata, dopo aver subito il flusso di ozono, è stato letto tramite lo spettrofotometro in modo da poterne quantificare il degrado tramite i parametri del CIE L*a*b*. Di particolare importanza sono i valori di Δb e ΔE che rispettivamente denotano uno spostamento verso tinte più gialle e la complessiva variazione cromatica.

In tabella 7 si riportano i valori misurati che successivamente, per una lettura più immediata, si schematizzano nel grafico 1.

Lo standard assume valori di $\Delta E \cong 3 \pm 0,02$.

CAMPIONE	ΔE	$\pm \sigma$	ΔL	Δa	Δb
ALKYD	1.35	0.04	0.65	0.20	1.16
ANTIOS-1(0.05%)	3.56	0.02	1.63	0.98	3.01
ANTIOS-1(1%)	2.05	0.03	0.91	0.46	1.79
ANTIOS-2	2.65	0.05	1.19	0.65	2.28
ANTIOZ-1(0.01%)	3.89	0.08	1.77	1.09	3.29
ANTIOZ-1(0.05%)	3.73	0.02	1.82	1.04	3.08
CERA-1	4.1	0.03	2.04	0.61	3.5
CERA-2	6.51	0.02	3.02	1.99	5.4
CERA-3	3.34	0.01	2.17	1.34	4.05
HALS-1	1.65	0.04	0.81	0.43	1.38
LIMONENE(0.01%)	4.33	0.07	2.02	1.12	3.66
LIMONENE(0.05%)	4.18	0.03	1.91	1.08	3.56
OLIO DI LINO	1.96	0.05	0.94	0.53	1.64
TUNG OIL	1.91	0.06	0.77	-0.56	1.66
UV-2	3.51	0.01	1.56	1.05	2.96

Tabella 7. Valori tristimolo e ΔE di ciascun campione testato

⁴⁷James R. Druzik, Daniel Grosjean, Paul M. Whitmore, and Glen R. Cass, *Ozone Fading of Natural Organic Colorants: Mechanisms and Products of the Reaction of Ozone with Indigos*, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 292-298

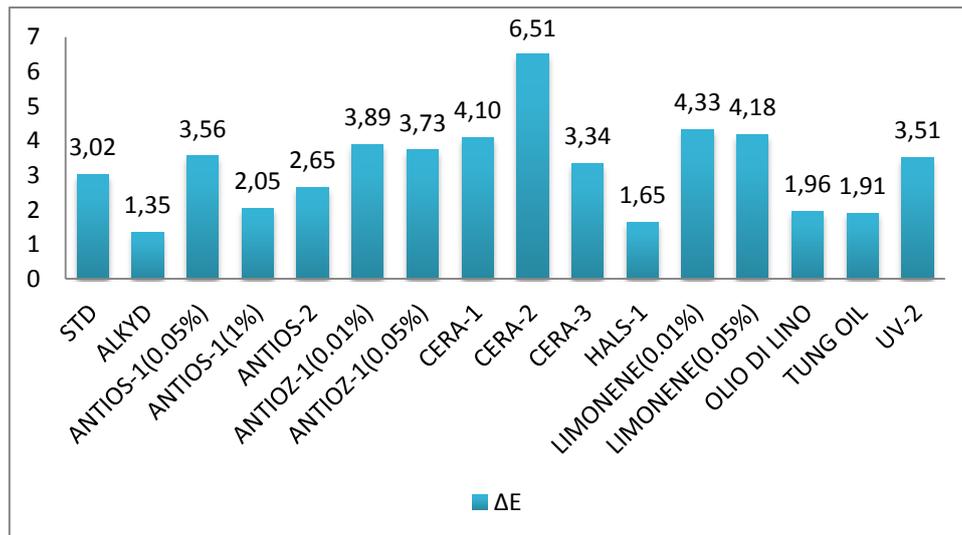


Grafico 1. Variazione cromatica (ΔE) nei campioni additivati dopo l'esposizione all'ozono

Si considerino come valori accettabili $\Delta E \ll 3$. Tra i vari additivi fino ad ora sperimentati solo cinque sembrano dare maggiore protezione al pigmento che subisce una variazione cromatica molto inferiore allo standard, con valori compresi tra 1.35 e 2.05.

ANTIOS-1 in tali percentuali risulta nocivo per l'ambiente e perciò richiederebbe apposita etichettatura e un adeguato smaltimento. In un'epoca che giustamente promuove la sostenibilità e l'uso di sistemi acquosi in vece di quelli a solvente, pare una scelta poco consona.

HALS-1 presenta un valore di ΔE migliorativo rispetto allo STD, ma si evidenziano problemi di incompatibilità col sistema pittura: la tinta del pigmento non si sviluppa e vira verso il giallo.

Valori ottimali si riscontrano anche per quanto concerne l'olio di lino, il tung oil e ALKYD. Essi fanno parte del gruppo di prodotti a base di oli siccativi e presentano *performance* accettabili sia dal punto di vista della compatibilità col sistema che come protettivi nei confronti dell'ozono. Si può ipotizzare ciò avvenga grazie alla presenza dei doppi legami C=C: essi presentano maggiore affinità con l'ozono, rispetto alla molecola di CuPc, diventando così "materiale di sacrificio".

I primi due si ipotizza avrebbero problemi di compatibilità con un sistema acquoso e, su larga scala, potrebbero richiedere l'aggiunta di ulteriori disperdenti.

ALKID, poiché già pre-disperso, risulterebbe maggiormente compatibile. E' vero che, a livello industriale, non è consuetudine usare una resina alchidica in formulati con acrilico anche a causa dell'incidenza che tale procedimento avrebbe sul costo della pittura finale.

Necessario, quindi, diventa valutare la sua durata nel tempo poiché, come per tutti i materiali di sacrificio, una volta esauriti, verrebbe meno anche il loro effetto protettivo. Questo non solo tramite test accelerati, ma soprattutto attraverso test svolti in condizioni reali.

Una possibile soluzione alternativa al problema legato all'attacco da parte dell'ozono, potrebbe essere il trattamento superficiale (*surface coating*) della particella di CuPc. Questa tecnica, che già trova impiego in settori più di nicchia quali la cosmesi, non modifica chimicamente la singola molecola di pigmento come visto nel mercato degli inchiostri per stampanti, ma ne ricopre gli agglomerati colloidali con un materiale adatto allo scopo. In questo caso si dovrebbe ricercare un composto inerte all'ozono e incolore. Senza dubbio potrebbe essere interessante sperimentare l'applicazione di silice, composti siliconici o polimetilmetacrilato (PMMA): trasparenti e inerti all'ozono.

Il *surface coating* ovierebbe alla necessità di ricercare un additivo antiozonante o con funzione di materiale di sacrificio (e che quindi una volta esauritosi perderebbe funzione protettiva). Non solo, potrebbe evitare l'uso di bagnanti necessari per disperdere il pigmento insolubile all'interno della pasta colorante: tale azione di trattamento superficiale lo renderebbe compatibile col sistema acquoso e ovierebbe, così, all'utilizzo di disperdenti.

6. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi:

- Si è seguito il degrado della CuPc a causa dell'ozono, tramite analisi FTIR-ATR, confermando la scissione del legame C=N presente nella macromolecola e la formazione di gruppi carbonilici, C=O
- Si è riscontrata la conseguente formazione di ftalimmide come prodotto di tale attacco
- Si sono valutati dodici additivi con differente natura chimica per cercare di incrementare la resistenza del PB15:1. Solo ALKYD, un'emulsione alchidica lungolio, grazie ai numerosi doppi legami coniugati, presenta valore di $\Delta E \ll 3$ e compatibilità col sistema acrilico

Grazie a questo lavoro di tesi si prospettano eventuali sviluppi di ricerca:

- Valutazione della durata nel tempo dell'incremento di resistenza all'ozono del PB15:1 in legante stiroil-acrilico additivato con ALKYD
- Ricerca e collaudo di ulteriori prodotti in grado di proteggere la CuPc
- Studio e sperimentazione di sistemi di *surface coating* che garantirebbero l'isolamento delle particelle di pigmento rispetto all'ozono.

RINGRAZIAMENTI

Non è facile ridurre la riconoscenza a poche stringate parole o a un unico motivo legato a questo elaborato: chiedo scusa se cadrò in delle banalità.

Il mio grazie va a tutti coloro che mi hanno permesso, ciascuno a modo proprio, di arrivare fino a qui.

A tutto il gruppo del laboratorio “Ricerca e sviluppo” del Colorificio San Marco per avermi accolto e in particolare a Umberto che ha avuto la pazienza di accompagnarmi nella parte pratica di questa esperienza.

Al Professor De Lucchi, anche se Umberto Eco sconsiglia di includere il proprio relatore nei ringraziamenti, per avermi seguita nella parte teorica.

Ai miei genitori: grazie per esservi fidati di me e della mia scelta di riprendere gli studi. Per non esservi lamentati troppo del disordine che ha regnato in camera in quest’ultimo periodo e per tutto il resto.

A Francesca per aver sopportato senza sbuffare il mio scrivere nelle mattine estive in cui avrebbe potuto dormire tranquillamente ed essere sempre così buona e pacata, a differenza della sottoscritta. So che, in fondo, ci sei.

A Teresa per rassettare la mia vecchia scrivania, anche se solo su richiesta e pure contro voglia, e le sporadiche uscite insieme; su tutte la giornata al mare. Anche se a volte sei scorbatica e pensi non c’entri nulla con la tesi. In fondo la parte dei ringraziamenti è solo una scusa per tirare le somme e ricordare le persone importanti per noi.

Quindi grazie a Miriam per esserci concretamente e senza troppe smancerie. Per avermi risolto (con la consulenza di suo papà) il problema del grafico. E per le chiacchiere e le lamentele condivise in giardino, la sera. Senza di te sarei impazzita davanti a questo computer.

Ai miei compagni di corso per le risate in laboratorio e in particolare ad Anna e Giulia per aver (anche) sopportato le mie ansie in questi due anni.

A me stessa, per non essermi presa all’ultimo come al solito. Evidentemente sono cresciuta.

E, infine, grazie ad Alessandro per i km macinati e per trovare sempre del tempo per me nonostante la distanza e i numerosi impegni. Grazie per avermi sgridato nei rari casi in cui mi sarei voluta sedere sugli allori e aver cercato di consolarmi nei momenti di sconforto. Mi sono nuovamente iscritta all'Università per il mio futuro, ma ho portato a termine il percorso, nei tempi stabiliti, perché sono impaziente per il nostro.

Paese, 6/10/2015