

Coloranti e Pigmenti

Introduzione

Coloranti e pigmenti sebbene entrambi utilizzati per conferire una colorazione ad un materiale, sono due tipi di sostanze molto differenti tra loro.

Un **pigmento** è una sostanza utilizzata per modificare il colore di un materiale. Ciò che distingue un pigmento da un colorante è l'incapacità dei pigmenti di sciogliersi sia nei comuni solventi (come l'acqua) sia nella superficie da colorare, per cui nel caso dei pigmenti si parla di "dispersione".

I pigmenti sono chiamati comunemente "terre" in quanto la maggior parte dei colori tradizionali proviene da giacimenti minerali naturali. Più in generale, essi sono sostanze colorate, insolubili nel mezzo in cui sono utilizzate, la cui azione colorante deriva dalla dispersione meccanica nel mezzo stesso.

I pigmenti si suddividono in due grandi gruppi: pigmenti organici e pigmenti inorganici (o pigmenti minerali); ciascun gruppo può poi essere suddiviso in pigmenti naturali e pigmenti artificiali.

Tra i pigmenti più noti del mondo vegetale vi sono le clorofille (parti verdi in genere delle piante), i carotenoidi (colori giallo-arancio, es. carote) e le antocianine (colori violetti, es. uva).

I pigmenti minerali sono composti inorganici costituiti da polveri più o meno fini, colorate, insolubili nel mezzo disperdente (medium) con il quale formano un impasto più o meno denso da applicare su una superficie prescelta.

I **coloranti**, invece, sono sostanze generalmente di natura organica, naturali o di sintesi, solubili in solventi. Si legano alle molecole delle sostanze da colorare, di solito fibre tessili o plastiche, in maniera stabile, grazie a veri e propri legami chimici. Questi materiali non danno una semplice copertura di colore all'oggetto, come invece fanno i pigmenti, ma, reagendo con esso gli impartiscono una colorazione stabile in tutta la massa. I coloranti si suddividono in naturali, di origine animale (ad esempio il rosso porpora da alcuni molluschi o insetti come la cocciniglia) o vegetale (contenuti in radici, foglie, fiori, frutti, alghe, licheni, ecc.) ed artificiali (di sintesi), molecole di solito poliaromatiche preparate sinteticamente.

I coloranti

L'uso dei coloranti è molto antico: per secoli sono stati utilizzati coloranti di origine vegetale o animale. Il processo di formazione e isolamento del colorante vero e proprio avveniva attraverso procedure complicate e misteriose che si tramandavano di generazione in generazione. I coloranti di origine vegetale venivano estratti dalle bacche, dalle foglie o dalle radici delle piante mediante

macerazione e successivamente gli estratti venivano bolliti. A volte era necessario acidificare o basificare per poter estrarre il colorante dai tessuti vegetali.

Un colorante molto antico è ad esempio il robbio di un colore rosso brillante. Questo colorante fu utilizzato da Alessandro il Grande per ingannare in battaglia i Persiani: infatti, macchiando le tuniche dei suoi soldati con il robbio, ingannò i persiani che credettero al ferimento di molti nemici.

La struttura chimica del colorante estratto dalle radici della robia è stata compresa solo in tempi più recenti: si tratta dell'alizarina (fig. 1), molecola molto simile per struttura all'henné (o lawsone, fig. 2).

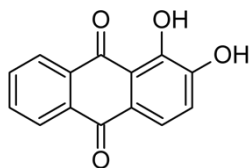


Figura 1 – Alizarina

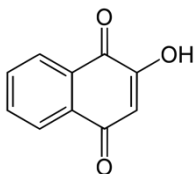


Figura 2 – Henné o lawsone

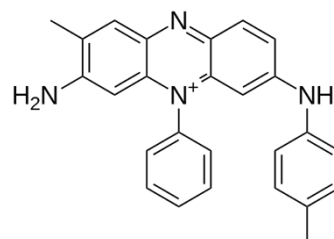


Figura 3 – Mauveina o porpora di anilina



Nel 1856 Perkin scoprì la mauveina (detta anche porpora di anilina, fig. 3), il primo colorante di sintesi ottenuto dal carbon fossile.

Ormai i coloranti più utilizzati sono ottenuti in laboratorio poiché i coloranti di origine naturale, spesso non sono così brillanti come quelli di sintesi, non possono essere disponibili nelle stesse quantità degli analoghi sintetici e sicuramente hanno costi più elevati. Basti pensare che molti coloranti di sintesi prevedono, come materiali di partenza, sottoprodotti della raffinazione del petrolio, disponibili quindi a buon mercato.

L'INDACO

La storia

Un colorante naturale molto antico è l'*indaco*, estratto dalla pianta *Indigofera tinctoria* e noto in Asia da più di 4000 anni. La pianta cresce in regioni tropicali e in modo particolare in India: infatti, lo stesso nome di "indaco" proviene dal latino "indicum" che significa proveniente dall'India.

In India, terra madre per l'estrazione e l'utilizzo dei coloranti soprattutto per dipingere stoffe, erano molto le persone che lavoravano intorno alla produzione dell'indaco ed infatti ancora oggi è presente la casta dei Nilari. Nila è la parola che in sanscrito indica sia il colore blu dell'indaco, che la pianta *Indigofera*.

Se in India l'utilizzo fondamentale dell'indaco era legato alla colorazione delle stoffe, molti popoli barbari lo utilizzavano per dipingere i corpi dei soldati prima della battaglia per incutere timore agli avversari. Nel periodo sia greco che romano il blu, anche chiaro, veniva utilizzato solo nel mosaico, tecnica tra l'altro importata dall'oriente.

L'indaco è stato ottenuto sinteticamente solo alla fine dello scorso secolo, quando in Germania, il chimico Adolf von Baeyer (premio Nobel nel 1905) lavorando a stretto contatto con la Basf, riuscì nel 1883 a definirne la struttura chimica e nel 1897 a sintetizzarlo.

Attualmente, sta tornando di moda l'indaco naturale estratto dalla pianta e per ottimizzare la resa viene utilizzato nell'estrazione un solvente clorurato: proprio a causa dell'uso del solvente clorurato il colorante non può essere considerato "prodotto biologico" ed è inibito il suo utilizzo per scopi farmaceutici (colorante per colliri o compresse).



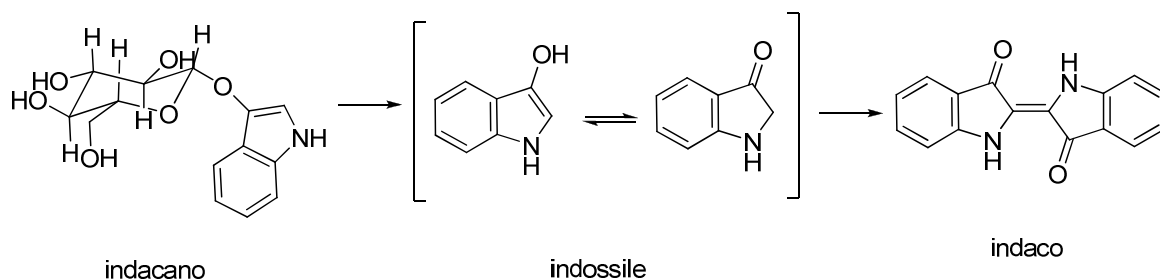
Figura 4 - Indaco

La produzione

Nel processo antico le foglie dell'*Indigofera tinctoria* venivano estirpate (e non tagliate) e lasciate fermentare in acqua. Dopo la fermentazione la miscela era trasferita in grandi vasche e agitata con bacchette di bambù. A questo punto il colorante diventa insolubile in acqua, precipita e quindi può essere isolato. Naturalmente tutto ciò che viene scartato dal processo naturale può essere riutilizzato: le foglie possono essere utilizzate come compost e il "liquor" residuo contenente azoto ammoniacale può essere neutralizzato con H_2SO_4 e utilizzato come $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (solfato di ammonio, un fertilizzante da utilizzare prima del raccolto).

Nell'antichità questo procedimento veniva effettuato in modo "magico" in quanto non conoscendo la struttura dell'indaco e la chimica ad essa relativa non si comprendevano le ragioni del procedimento.

Guardiamo ora cosa succede dal punto di vista chimico:



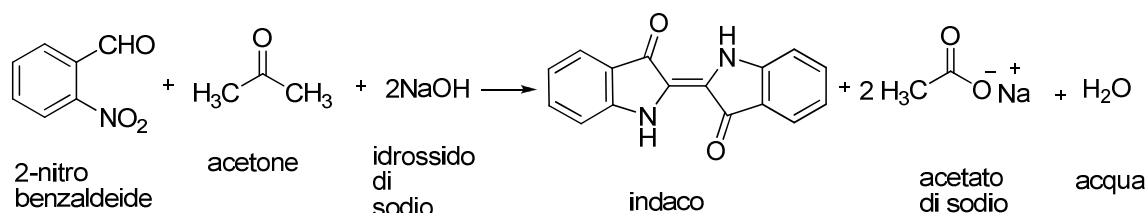
Nelle foglie è presente l'indacano; dopo la fermentazione in acqua si libera la molecola di glucosio e si forma così l'indossile. Agitando bene la miscela, l'indossile viene a contatto con l'ossigeno e si ossida trasformandosi nell'indaco, composto insolubile in acqua isolato per precipitazione.

Nel procedimento tradizionale era importante non tagliare le foglie e questo dal punto di vista chimico si spiega facilmente in quanto tagliando le foglie l'indacano si trasformerebbe rapidamente in indaco, ma in questa fase ne sarebbe complicato il recupero data la sua insolubilità in acqua.

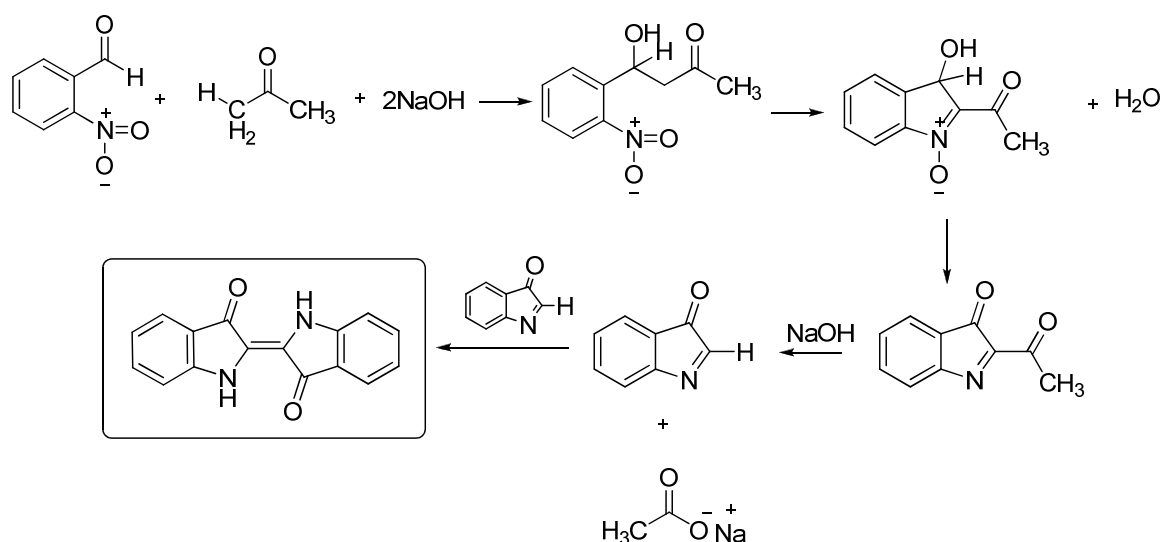
Nel successivo passaggio di agitazione della miscela è importante che l'indossile venga a contatto con l'ossigeno in modo da potersi ossidare; è soltanto un dato di tradizione e disponibilità di materiali il

fatto che venissero utilizzate delle bacchette di bambù. L'utilizzo di bacchette di altro materiale non avrebbe compromesso l'isolamento del colorante.

In laboratorio l'indaco viene ottenuto in modo completamente diverso.



La reazione avviene mediante più stadi che avvengono in rapida successione:



Sebbene la reazione possa sembrare complicata, nella pratica di laboratorio è molto semplice: in un recipiente di vetro (becher o beuta) vengono messi la 2-nitro benzaldeide, l'acetone e l'acqua e poi si aggiunge lentamente l'idrossido di sodio. L'aggiunta va fatta lentamente poiché la reazione che avviene è esotermica, dunque sviluppa calore e bisogna fare in modo che la temperatura non superi i 50°C. Si lascia in agitazione per 30 minuti in modo che la reazione vada a completezza, quindi si recupera il solido per filtrazione sotto vuoto.

Il solido ottenuto viene infine lavato prima con acqua, poi con etanolo ed essiccato.

I pigmenti

I pigmenti sono sostanze colorate che vengono applicate su di una superficie mediante un mezzo in cui sono insolubili o dispersi in una massa in cui sono ugualmente insolubili.

I pigmenti possono essere divisi in vario modo:

A. da un punto di vista chimico:

- pigmenti inorganici: sali, ossidi, sali complessi.

- pigmenti organici: pigmenti propriamente detti, o sostanze organiche insolubili nel mezzo di applicazione, e lacche, ossia coloranti insolubilizzati come sali o come complessi.
- B. da un punto di vista storico:
- pigmenti usati fin dalla preistoria,
 - pigmenti dell'antico Egitto
 - pigmenti dei Greci e dei Romani
 - pigmenti del Medioevo
 - pigmenti del Rinascimento
 - pigmenti della Riforma e della Controriforma pigmenti del 1600-1700
 - pigmenti della prima metà del 1800
 - pigmenti dalla seconda metà del 1800 ai giorni nostri.

Inoltre, da un punto di vista “geografico”, non si possono dimenticare i pigmenti usati in passato da civiltà non europee, per cui andrebbero almeno considerati i pigmenti dell'India antica e quelli usati nei regni dell'America Centrale prima dell'arrivo degli Spagnoli.

Infine, a completamento del quadro ci sono i pigmenti della Cina, del Giappone e genericamente dell'estremo oriente, strettamente correlati fra loro.

Preparazione di un pigmento

La manifattura di un pigmento coinvolge due fasi distinte:

La prima comprende la sequenza delle reazioni chimiche che portano alla formazione del pigmento, la seconda (che può essere condotta contemporaneamente alla prima, o può coinvolgere post-trattamenti specifici) assicura che il pigmento venga ottenuto nella sua forma fisica più adatta.

In genere i pigmenti organici vengono preparati in particelle le più piccole possibili, che, però, garantiscano la massima forza del colore e la massima trasparenza.

Al contrario i pigmenti inorganici vengono preparati in particelle dalle dimensioni di 0,2-0,3 micron per ottenere la massima opacità.

Per la preparazione dei pigmenti inorganici si usano vari metodi di sintesi quali ad esempio la precipitazione da soluzione acquosa.

Il colore nei pigmenti inorganici

Il colore, nei pigmenti inorganici, nasce da transizioni elettroniche completamente diverse da quelle responsabili del colore dei pigmenti organici. I pigmenti inorganici mostrano, in genere, un'elevata opacità intrinseca, che può essere attribuita all'alto indice di rifrazione causato dall'arrangiamento compatto degli atomi nella struttura cristallina.

Alcuni dei pigmenti più antichi e più usati sono dei carbonati, come ad es. i carbonati di rame, azzurrite e malachite, e il bianco di piombo o come i vari tipi di calcare e marmo usati spesso come diluenti. Come è noto tutti i carbonati reagiscono con gli acidi eliminando CO_2 e trasformandosi in altri sali

Malachite: La sua formula è $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ e il suo nome, derivato dal greco, è collegato al suo colore verde foglia. Il minerale può presentarsi in cristalli prismatici ma può presentarsi anche in forma granulare, terrosa e stalattitica. Anch'essa si forma come minerale secondario nelle zone superiori, ossidate, di giacimenti di rame minerale. La preparazione del pigmento dal minerale è fatta mediante macinazione, lavaggio e levigazione.

Verdigris: La sua formula è $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$. Si tratta di un verde sintetico a base di rame, un pigmento noto fin dai tempi antichi molto utilizzato nel Medio Evo. Il *verdigris* è una miscela di acetati di rame, molti dei quali idrati, e veniva preparato esponendo strisce o fogli di rame all'azione dell'aceto (o di altre sostanze organiche in grado di corrodere il rame con formazione di una patina superficiale che veniva grattata, ridissolta in aceto e ricristallizzata per evaporazione).

Esperimenti in laboratorio

Sintesi dell'indaco

Materiale occorrente

- becher da 100 mL
- cilindro graduato da 10 mL
- bacchetta di vetro
- imbuto di Buckner e carta per filtrare
- vetrino di orologio
- 2-nitrobenzaldeide
- acqua distillata
- acetone
- soluzione di NaOH 2M
- alcol etilico o etanolo
- etere etilico

Norme di sicurezza:

- Usare guanti ed occhiali di protezione
- Evitare il contatto con la 2-nitrobenzaldeide (lavorare sotto cappa)

Procedura da seguire

In un becher da 100 mL si pesano 500 mg di 2-nitrobenzaldeide, si aggiungono 5 mL di acetone e si diluisce con 5 mL di acqua. Si agita vigorosamente la soluzione con una bacchetta di vetro, si aggiungono quindi 2.5 mL di NaOH 2M. Le prime gocce di NaOH aggiunte colorano di giallo la soluzione, continuando ad agitare e ad aggiungere l'NaOH dopo 5 minuti la soluzione appare di colore blu-viola. Durante l'aggiunta si osserva anche il riscaldamento del becher dovuto al fatto che la reazione è leggermente esotermica. Quindi si pone il becher contenente la reazione in un bagno di acqua e ghiaccio per favorire la precipitazione del prodotto. Si filtra il precipitato di colore blu, si lava con un po' di acqua, poi con etanolo ed etere etilico. Si trasferisce l'indaco su un vetrino d'orologio e si lascia seccare in stufa.

Sintesi del Verde Malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Materiale occorrente

- due becher (250 e 100 mL)
- due ancorette magnetiche
- spatola di plastica e bacchetta di vetro
- due navicelle da pesata
- imbuto di Buckner e carta per filtrare
- beuta codata con anello di gomma e tubo di collegamento x cilindro graduato da 100 mL
- termometro
- agitatore magnetico con piastra riscaldante
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (solfato rameico)
- Na_2CO_3 (carbonato di sodio)

Norme di sicurezza:

- Usare guanti ed occhiali di protezione

Procedura da seguire

1. Pesare in una navicella 5 g di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e trasferirli in un becher da 250 mL. Aggiungere 50 mL di H_2O distillata e una ancoretta magnetica. Porre il becher sull'agitatore magnetico, riscaldare fino a 50°C e lasciare in agitazione.
2. Pesare in una navicella 2,3 g di Na_2CO_3 e trasferirli in un becher da 100 mL. Aggiungere 50 mL di H_2O distillata e un'ancoretta magnetica. Porre il becher sull'agitatore magnetico, riscaldare fino a 50°C e lasciare in agitazione.
3. Dopo la dissoluzione dei due sali mantenere in agitazione la soluzione contenente gli ioni Cu^{++} sulla piastra riscaldante a circa 50°C . Aggiungere in modo lento e graduale circa metà della soluzione di Na_2CO_3 nella prima soluzione preparata e mantenuta sotto costante e vigorosa agitazione. Si osserva la formazione di un precipitato azzurro chiaro e lo sviluppo di CO_2 .
4. Mantenere in agitazione la soluzione per alcuni minuti e versare lentamente e poco per volta il resto della soluzione di Na_2CO_3 .
5. Terminata l'aggiunta della soluzione, accendere il riscaldamento dell'agitatore magnetico. All'aumentare della temperatura della soluzione si osserva che il precipitato cambia di colore. Da azzurro chiaro diventa di colore verde tipico della Malachite. ATTENZIONE: LA TEMPERATURA NON DEVE SUPERARE I 70°C (fare il controllo con un termometro immerso nella soluzione). Quando tutto il precipitato ha assunto la colorazione verde, spegnere il riscaldamento e lasciare in agitazione almeno 10 minuti. Togliere il becher dalla piastra riscaldante e lasciare decantare la soluzione.
6. Preparare l'apparecchiatura necessaria per la filtrazione sotto vuoto. Quando viene versato nell'imbuto, il precipitato potrebbe compattarsi sulla superficie del filtro e ciò renderebbe difficile e lento il processo della filtrazione. Cercare di far scendere molto lentamente la soluzione lungo una bacchetta di vetro in modo che la parte solida che scende si accumuli al centro del filtro. Se la soluzione non riesce ad attraversare il filtro, rimuovere delicatamente con la spatola di plastica il precipitato che si compatta sulla superficie del filtro. Fare molta attenzione a non rompere il filtro.
7. Quando tutta la fase liquida è raccolta nella beuta sottostante, chiudere il rubinetto del vuoto. Aggiungere alla fase solida alcuni millilitri di acqua deionizzata per lavare il precipitato (utilizzare direttamente la spruzzetta dell'acqua dirigendo il getto verso il precipitato). Se necessario, con la spatola di plastica, rimuovere e agitare il precipitato per favorire l'operazione di lavaggio. Riaprire il rubinetto del vuoto per rimuovere la fase liquida (l'acqua di lavaggio).
8. Ripetere di nuovo l'operazione di lavaggio. Dopo aver lavato, lasciare sotto vuoto per alcuni minuti in modo da rimuovere la maggior parte possibile dell'umidità residua.
9. Successivamente, mettere in stufa a circa 80°C l'imbuto con il precipitato. Lasciarlo in stufa fino a che il solido non sia ben asciutto.

Sintesi del Verdigris $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$

Materiale occorrente

- tre becher (250, 250 e 100 mL)
- spatola di plastica e bacchetta di vetro
- navicella da pesata
- cilindro graduato da 100 mL
- pipetta graduata da 10 mL

- imbuto grande di Buckner con due filtri
- beuta codata con anello di gomma e tubo di collegamento
- agitatore magnetico con piastra riscaldante e ancoretta magnetica
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (solfato rameico)
- NH_4OH 3M (ammoniaca) – SOTTO CAPP
- NaOH 2M (idrossido di sodio; soluzione contenente 0.8 g in 10 mL)
- CH_3COOH glaciale (acido acetico) – SOTTO CAPP (con cilindro graduato da 50mL)

Norme di sicurezza:

- Usare guanti ed occhiali di protezione
- Lavorare sotto cappa

Procedura da seguire

1. Pesare in una navicella 5 g di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e trasferirli in un becher da 250 mL. Aggiungere 100 mL di H_2O distillata e un'ancoretta magnetica. Porre il becher sull'agitatore magnetico e lasciare in agitazione fino a completa dissoluzione del sale.
2. L'operazione successiva (aggiunta di ammoniaca alla soluzione contenente il solfato di rame) va effettuata SOTTO CAPP! Sistemare l'imbutino in cima alla buretta, riempirla con NH_4OH 3M e azzerare (durante questa operazione il rubinetto della buretta deve restare chiuso). Sistemare sopra un agitatore magnetico il becher contenente la soluzione di ioni Cu^{2+} . Sistemare la buretta sopra il becher in modo che il beccuccio della buretta sia all'interno del becher. Aprire il rubinetto della buretta in modo che l'ammoniaca cada goccia a goccia sulla soluzione che va mantenuta in agitazione. All'inizio si osserva la formazione di un precipitato blu pallido mentre la soluzione tende a colorarsi di blu intenso. Tale colorazione all'inizio scompare poi tende a rimanere. FARE MOLTA ATTENZIONE! L'aggiunta dell'ammoniaca deve essere interrotta appena si osserva che persiste il colore blu della soluzione dovuto alla formazione di $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. E' infatti da evitare un eccesso di ammoniaca (soluzione blu intenso) in quanto il precipitato verrebbe tutto portato in soluzione.
3. Sul proprio banco, aggiungere alla soluzione 30 mL di acqua e lasciare in agitazione per 10 minuti. Spengere l'agitazione e lasciare decantare la soluzione. Trasferire in altro recipiente la maggior parte della soluzione facendo attenzione a non perdere il precipitato. Aggiungere 50 mL di acqua deionizzata e mettere in agitazione per 2 minuti. Al termine lasciare decantare e trasferire in altro recipiente la maggior parte della soluzione facendo di nuovo attenzione a non perdere il precipitato.
4. Preparare l'apparecchiatura necessaria per la filtrazione sotto vuoto e procedere alla filtrazione. ATTENZIONE: Quando viene versato nell'imbutto, il precipitato potrebbe compattarsi sulla superficie del filtro e ciò renderebbe difficile e lento il processo della filtrazione. Cercare di far scendere molto lentamente la soluzione lungo una bacchetta di vetro in modo che la parte solida che scende si accumuli al centro del filtro. Se la soluzione non riesce ad attraversare il filtro, rimuovere delicatamente con la spatola di plastica il precipitato che si compatta sulla superficie del filtro. Fare molta attenzione a non rompere il filtro.
5. Quando tutta la fase liquida ha passato il filtro, trasferire, con l'aiuto di una spatola, il precipitato in un becher da 250 mL, aggiungere 50 mL di H_2O distillata, un'ancoretta magnetica e porre in agitazione sull'agitatore magnetico. Con l'acqua aggiunta, cercare di portare nella soluzione i residui solidi che restano aderenti alle pareti della spatola.
6. Aggiungere rapidamente con una pipetta graduata 10 mL della soluzione di NaOH 2M. Si osserva la formazione di un precipitato voluminoso di colore blu azzurro. Controllare che tutto

il complesso di rame di colore blu pallido abbia reagito (eventualmente muovere il precipitato con una bacchetta di vetro). La soluzione deve restare limpida e incolore. Lasciare decantare la soluzione.

7. Lavare il precipitato con la stessa procedura seguita al punto 3.
8. Preparare l'apparecchiatura necessaria per la filtrazione sotto vuoto e filtrare come descritto al punto 4.
9. Con l'aiuto della spatola, trasferire tutto il precipitato in un becher da 100 mL.
10. L'operazione successiva (aggiunta di acido acetico) va effettuata sotto cappa! Prelevare 40 mL di CH_3COOH glaciale e versarli lentamente nel becher contenente il precipitato. Aggiungere un'ancoretta magnetica e agitare utilizzando l'agitatore magnetico. Lasciare in agitazione per circa 10 minuti.
11. Filtrare sotto vuoto. Dopo aver filtrato sotto vuoto, mettere in stufa a circa $80\text{ }^\circ\text{C}$ l'imbuto con il precipitato. Lasciarlo in stufa fino a che il solido non sia ben asciutto. NOTA: La resa di reazione è bassa.