



Pigmenti

di Mauro Sergio Micheloni

Definizioni

L'origine del termine "pigmento" ha origine latina: da *pingere*, "colorare". Si definisce "pigmento" una sostanza solida colorata insolubile, includendo pigmenti bianchi e neri che tecnicamente sono dei non-colori. Generalmente si presentano sotto forma di finissime polveri colorate che, disperse in mezzi acquosi o non-acquosi, sono capaci di ricoprire gli oggetti con uno strato colorante permanente.

Per semplicità si suddividono in pigmenti *inorganici* o *organici*, di origine *naturale* o *sintetica*.

Il termine *inorganico* indica che il pigmento è un minerale, generalmente un ossido o un solfuro di uno o più ioni metallici. Esempi di pigmenti inorganici sono: ematite (rosso dei gioiellieri, Fe_2O_3), azzurrite (blu reale, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$), cinabro (rosso vermiglione, HgS), orpimento (arsenico giallo, As_2S_3), biossido di titanio (E171, TiO_2) etc.

Organico significa che nella/e molecola/e del pigmento sono contenuti atomi di carbonio (C) in combinazione con altri elementi non-metallici: idrogeno (H), azoto (N), ossigeno (O) etc. Alcuni esempi di pigmenti organici: nero fumo (nero carbone, nero di vite (C)), clorofilla, ftalocianine, azoici etc.

Il termine *naturale* è generico e indica che il pigmento è estratto da un minerale, da una pianta o comunque da una sorgente presente in natura. Esempi di pigmenti naturali sono: lapislazzuli, clorofille (piante verdi), carotenoidi (giallo-arancio), antocianine (violetti) etc.

Sintetico indica invece che il principio attivo del pigmento è una molecola prodotta industrialmente. Esempi di pigmenti sintetici sono le ftalocianine, il biossido di titanio etc.

Le lacche sono pigmenti ottenuti rendendo insolubili sostanze coloranti mediante aggiunta di ioni metallici o trasformazioni molecolari (ossidazioni).

Cenni storici

Fino all'avvento dei pigmenti sintetici moderni (1800) molti dei pigmenti usati in pittura erano minerali finemente macinati. I loro colori sono determinati dagli ioni metallici che questi minerali contengono; ciò accade anche per molti pigmenti sintetici. Pigmenti di colori marcati sono dovuti alla presenza di ioni di metalli di transizione (i cosiddetti elementi

metallici della tabella periodica degli elementi nei quali sono coinvolti orbitali di tipo 'd'). Alla presenza dello ione ferro (Fe^{3+}) è dovuto il colore rosso della ruggine e delle ocre rosse conosciute fin dalla preistoria.

Gli ioni rame sono responsabili della colorazione verde-salvia che si osserva sulle superfici di rame (paioli, tetti etc.) ossidato. Il verde della malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, l'azzurro dell'azzurrite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ sono entrambi dovuti allo ione rame (Cu^{2+}).

Lo ione nichel produce colori verdi, gli ioni cromo danno origine a composti variamente colorati.

Da ricordare il lapislazzuli (lapis "pietra", lazuli "azzurra") antica e preziosa pietra azzurra, dalla quale per macinazione e purificazione si otteneva il più bel pigmento blu (blu oltremare naturale) degli affreschi medioevali. Impiegato da Giotto (Basilica di S. Francesco, Assisi), da Michelangelo (Cappella Sistina, Roma), dotato di una tonalità blu inconfondibile, intensa e molto resistente nel tempo. L'uso di questa pietra/pigmento (allumino silicato e solfuro di sodio di formula $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$) nell'affresco, nella tempera, nell'olio e nell'encausto è sempre stato condizionato dal suo costo, paragonabile a quello dell'oro. Dal 1827 si produce sinteticamente un pigmento Blu Oltremare artificiale con caratteristiche simili a quello naturale. La sintesi prevede il riscaldamento a 800°C di una miscela costituita da 100 parti di caolino, 80 parti di solfato e silicato di sodio, 80 di zolfo, 10-15 parti di carbone e carbonato di sodio.

Chimica e proprietà

Come qualunque altra sostanza i pigmenti ci appaiono colorati in presenza di luce perché formati da aggregati in grado di assorbire certe lunghezze d'onda della luce incidente, riflettendo tutte le altre. Nel caso del bianco tutte le lunghezze d'onda vengono riflesse mentre per il nero tutte vengono assorbite.

Struttura.

Quando vi sono ioni metallici di transizione il colore del pigmento deriva dal composto di coordinazione o "complesso" che si forma fra lo ione metallico e atomi donatori quali ossigeno, zolfo, azoto presenti nel composto. La teoria del campo cristallino è un modello teorico abbastanza semplice usato per interpretare il legame chimico nei composti di coordinazione.



ne. Questa teoria spiega molto bene il colore, il magnetismo, le proprietà spettroscopiche e termodinamiche dei composti di coordinazione. Si assume che la degenerazione degli orbitali di tipo "d" dello ione metallico venga rimossa dal campo elettrico generato dagli atomi donatori dei legandi. Si formano dei livelli di energia quantizzati che dipendono dallo ione metallico e dalla natura degli atomi donatori. I "salti" degli elettroni da un livello all'altro determinano il colore del complesso.

Il colore dei pigmenti organici è normalmente dovuto alla presenza di doppi legami coniugati, cioè numerosi doppi legami carbonio-carbonio alternati a legami semplici (cromofori). La coniugazione irrigidisce la struttura molecolare, mentre il colore di queste sostanze è molto influenzato dalla presenza di gruppi auxocromi.

Proprietà

Le principali caratteristiche tecniche di un pigmento sono: colore caratterizzato dai parametri tinta (nianza, hue); saturazione (saturation); brillantezza (brightness); resistenza alla luce (lightfastness); potere coprente; stabilità chimica; resistenza al calore.

Alcuni impieghi

L'utilizzo dei pigmenti -sono moltissimi- è assai vasto, essendo essi "portatori di colore", impiegati dalle pitture rupestri più antiche all'affresco, in cui i pigmenti generalmente sono dispersi in acqua e stesi direttamente sull'intonaco fresco. Nella tempera i pigmenti sono dispersi in sostanze organiche come colle animali, rosso d'uovo e più modernamente in leganti sintetici. Pitture a olio: in questa tecnica i pigmenti vengono dispersi in un mezzo oleoso (oli seccativi, oli essenziali) che si essicca "intrappolando" il colore. E' una tecnica molto antica, che già i Greci sembra utilizzassero. Nella tecnica a encausto il mezzo disperdente è semisolido (cera d'api). I colori acrilici, sono tempere moderne magre in cui i pigmenti sintetici sono dispersi in emulsioni a base acrilica. A differenza degli oli seccativi che si ossidano esposti all'aria, l'emulsione acrilica si essicca per evaporazione dell'acqua formando un film che ingloba in superficie il pigmento.

Senza pigmenti non sarebbe possibile la colorazione del vetro, conosciuto fin dal 2500 a. C., come lo si ammira nelle meravigliose finestre delle cattedrali europee. Ossidi di ferro (FeO /

Fe_2O_3) conferiscono colorazioni verdi al vetro, ossidi di cobalto (CoO) colorazioni blu; il violetto ametista deriva dal diossido di manganese (MnO_2); l'ossido di cerio (CeO) produce il giallo; gli ossidi di nichel (NiO) o di neodimio (Nd_2O_3) il violetto; il cloruro d'oro ($AuCl$) dà il rosso rubino; gli ossidi di uranio i giallo/verdi fluorescenti.

Colorazione delle ceramiche. I colori/pigmenti ceramici utilizzati per la decorazione in stoviglie, piastrelle e altri articoli ceramici sono a base di "fritte" e pigmenti ceramici.

Sono sempre i pigmenti a colorare materie plastiche, fibre sintetiche, inchiostri da stampa, gomma, carte, tessuti e non ultimi i cosmetici.



Pitture rupestri



Mauro Sergio Michelori professore ordinario di Chimica dell'Università degli Studi "Carlo Bo" di Urbino.