
LE PRINCIPALI BANDE NELL'INFRAROSSO DEI PIGMENTI E COLORANTI BLU

Imma Adrover Gracia

22 gennaio 2023

Introduzione


Nell'analisi dei più ricorrenti pigmenti blu troviamo fondamentalmente quattro tipi di composti chimici, Carbonati (Azzurrite), Silicati (Blu egiziano, Oltremare e Azzurro di Smalto o Smaltino), Ossidi (Blu di Cobalto e Blu Ceruleo) e composti organici (Indaco, Blu di Prussia e Blu Ftalo) e più di rado Fosfati (Vivianite) e Solfato-Manganato (Blu di Manganese). Così dunque la spettrofotometria IR sarà utile, per esempio, per distinguere l'Azzurrite dal Lapislazzuli/Oltremare o dal Blu Egiziano, oppure dall'Indaco. Ebbene, lo spettro IR dell'Azzurrite (Carbonato Basico di Rame) presenta un'intensa banda, dovuta allo stretching asimmetrico del Carbonato, a 1416 cm^{-1} e due di meno intensità a 955 e 837 cm^{-1} , dovute al bending fuori dal piano dell'Ossidrile, OH^- , e del Carbonato, CO_3^{2-} , rispettivamente. Per quel che riguarda gli spettri IR dei pigmenti blu a base di Silicati, SiO_4^{4-} , cioè, Lapislazzuli/Oltremare (Silicato di Sodio e Alluminio contenenti Solfuri), Blu Egiziano (Silicato di Rame e Calcio) e Smaltino (Silicato doppio di Potassio e Cobalto contenenti Ossidi metallici), presentano un forte assorbimento nella regione $1060\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ a causa dello stretching asimmetrico del Silicato (Si-O-Si). Per ciò che concerne l'Indaco, ha un complesso e caratteristico spettro IR. Pertanto ci troviamo davanti spettri abbastanza diversi, che mostrano assorbimenti a diverse frequenze e quindi non c'è sovrapposizione di bande. In questo senso, sarà una metodologia particolarmente adatta anche per individuare la presenza del Blu di Prussia (Ferrocianuro di Ferro(III)), giacché il suo spettro IR presenta un'intensa banda di assorbimento a $2090\text{--}2083\text{ cm}^{-1}$, quindi in una regione dove la maggiore parte delle sostanze organiche e inorganiche non forniscono segnali.

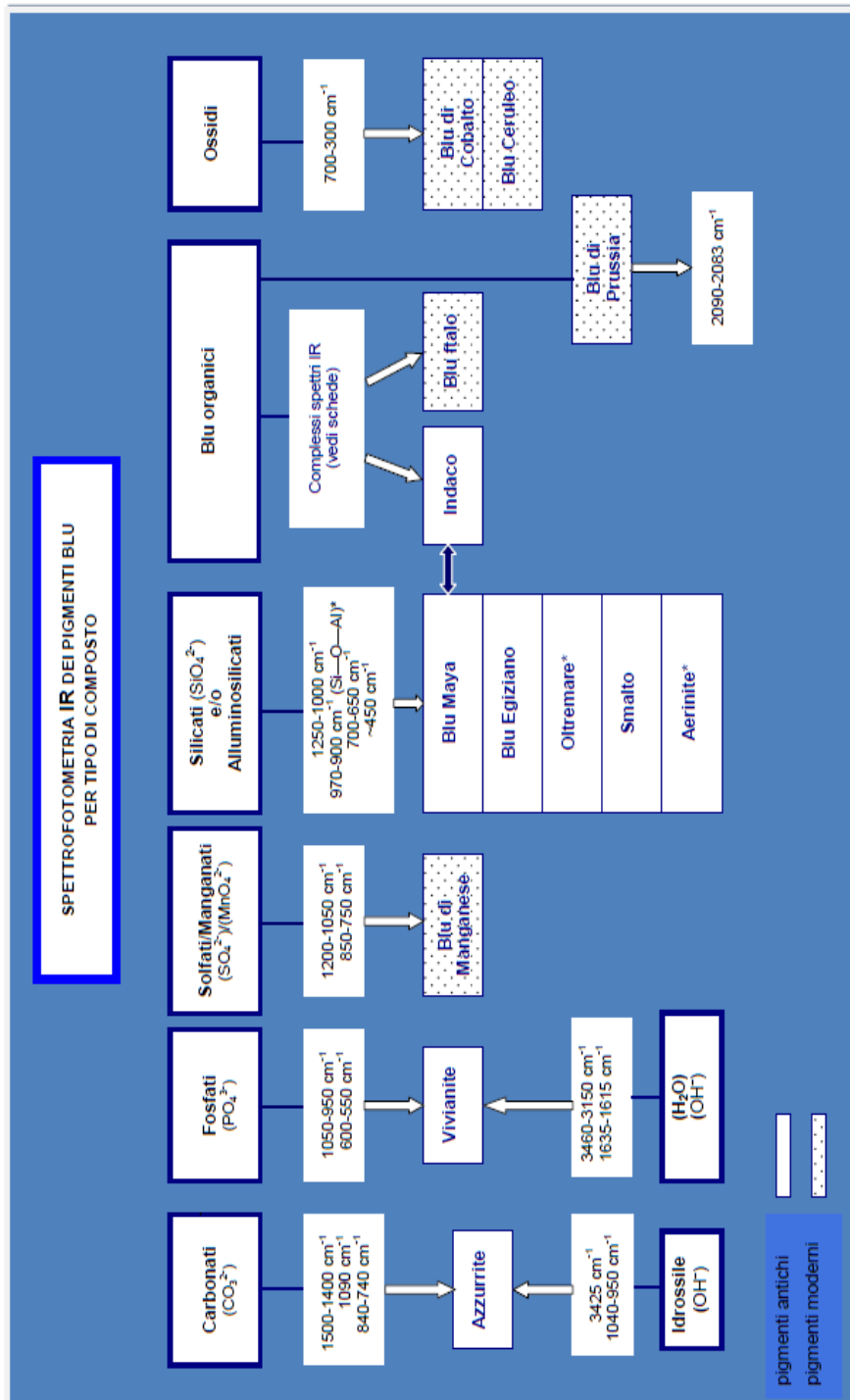
Tuttavia, troviamo fondamentalmente due eccezioni a quest'utilità, da una parte la difficoltà per differenziare i pigmenti a base di Silicato, cioè, l'Oltremare, lo Smaltino e il Blu Egiziano e d'altra parte sarà comunque problematico distinguere il Blu Ceruleo dal Blu di Cobalto (ambedue pigmenti a base di Ossido di Cobalto). Inoltre ricordiamo che oltre alla composizione chimica del pigmento bisogna tenere conto il suo periodo d'uso e il fatto che siano pigmenti circoscritti a un territorio.

PIGMENTI BLU USATI IN PITTURA ANTICA: dall'antichità, il Blu Egiziano, l'Azzurrite, l'Indaco, il Lapislazzuli e dal Medioevo, la Vivianite.

PIGMENTI BLU MODERNI¹: Blu di Prussia (dal XVIII secolo), Blu di Cobalto (dagli inizi del XIX secolo, sui dipinti), Blu Ceruleo (dal 1860), Blu di Manganese (dal 1935), Blu Ftalo (dal 1935).

PIGMENTI BLU CIRCOSCRITTI A UN TERRITORIO: Blu Maya (Messico, Honduras), Han Blue (Cina), Aerinite (Catalogna, Aragona e sud della Francia).

¹ A modo di semplificazione, intendiamo per pigmenti moderni quelli usati dal Settecento. 



1. Blu Maya

COMPOSIZIONE CHIMICA

Complesso d'Indaco $C_{16}H_{10}N_2O_2^2$ (*Indigofera Suffruticosa* ed anche altre varietà), $\leq 2\%$, fissato su Palygorskite (Attapulgitite, nome ormai in disuso), $Si_8(Mg_2Al_2)O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, chiamata sacalum (sak lu'um) dai Maya, e/o Sepiolite di simile composizione dalla Palygorskite (argille bianche).

ORIGINE

Naturale minerale e vegetale.

PERIODO D'USO

Dal VII–VIII secolo, probabilmente anche prima, usato dai Maya e da altri popoli mesoamericani. È stato anche utilizzato nel primo secolo del periodo coloniale in Mexico (XVI secolo) e con posteriorità in Cuba.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm^{-1})	principali assegnazioni
3615-3613 w, 3545 w	OH^- stretching
3420-3410 w (br), 3260-3250 w (br)	OH^- stretching dell' H_2O
1651 m	OH^- bending dell' H_2O
1622 m	C=O stretching
1491 w, 1464-1460 w, 1414-1410 w	C=C stretching
1306-1295 w	C—H bending
1200-1190 m (spalla)	C—C e C—N
1115-1100 s (br), 1040-1030 vs	Si—O stretching asimmetrico
980 s (sharp)	OH^- bending

NOTE

(a) sin dalla scoperta, negli anni sessanta, della composizione chimica del Blu Maya, da parte di Van Olphen (1966) e Kleber et al. (1967), sono stati numerosi gli studi sul meccanismo chimico d'interazione dell'argilla (Palygorskite e/o Sepiolite) con l'Indaco, e quindi sulle caratteristiche strutturali del pigmento, quello che li conferisce

² v. App. Formule chimiche dei coloranti.

un'eccezionale stabilità chimica e la sua particolare tonalità turchese. Sono stati proposti diversi modelli in base alle interpretazioni dei risultati analitici:

- l'Indaco s'inserisce nei nanocanali dell'argilla sostituendo l'acqua zeolitica che è stata rimossa —in modo totale o parziale — durante il riscaldamento nel processo di sintesi del pigmento;
- l'Indaco rimane nell'entrata dei canali e gli blocca;
- l'Indaco s'inserisce nei pori della superficie dell'argilla;

Anche per il modo in che viene associato il colorante all'argilla vengono proposte diverse possibilità:

- formazione di un legame a idrogeno tra il C=O e N—H dell'Indaco e l'acqua residua ancora trattenuta nei canali dell'argilla. Secondo Giustetto et al. (2005), questa interazione spiegherebbe lo spostamento della banda dovuta al modo vibrazionale bending dell'acqua strutturale, a circa 1632 cm^{-1} , assente nello spettro della Palygorskite;
- formazione di un legame a idrogeno tra il C=O e N—H dell'Indaco e i gruppi silanol (SiOH) dell'argilla;
- formazione di un legame a idrogeno tra i gruppi C=O con i gruppi Mg^{2+} —OH oppure con il Fe^{3+} e/o Al^{3+} , queste ultime ormai scartate;
- alcuni autori addirittura ipotizzano che l'Indaco si trasforma in parte in Deidroindaco (forma ossidata dell'Indaco, v. App. Formule chimiche dei coloranti), ed è proprio la molecola de Deidroindaco che interagisce con l'argilla. v. nota (c)

Ancora oggi non c'è accordo dove e in che modo s'inserisce l'Indaco nell'argilla.

(b) in un interessante studio sul Blu Maya, eseguito da Leona et al. (2004), attraverso diverse tecniche analitiche, tra queste la μ -spettrofotometria IR, rassegniamo alcune conclusioni degli autori:

- il Blu Maya moderno, e quindi sintetizzato, e quello procedente di campioni prelevati su pitture murali del *Templo Mayor* in Mexico, presenta spettri IR identici. Tuttavia i campioni presentano spettri di difficile lettura dovuto al basso percentuale dell'Indaco e la forte interferenza della Palygorskite e altre contaminanti (Calcite, Gesso...) che scuriscono i picchi dell'Indaco;
- nella regione 1630-1250, l'interferenza della Palygorskite è minima, e quindi, si possono individuare senza problemi le bande dovute all'Indaco;
- la banda a $\sim 1628\text{ cm}^{-1}$, attribuita al C=O, nell'Indaco si sposta, nel Blu Maya, a $\sim 1622\text{ cm}^{-1}$; anche le bande dovute al C—C stretching si spostano a frequenza più bassa nel Blu maya. Inoltre segnalare che la banda attribuita al N—H bending a ~ 1392 nell'Indaco, sparisce nel Blu Maya e quella dovuta al N—H stretch. a $\sim 3270\text{ cm}^{-1}$ nell'Indaco, nel Blu Maya la banda è meno intensa e più larga, praticamente sparisce. Per ultimo, la banda dovuta al Si—O stretching a 1115-1100 cm^{-1} (spalla) nella Palygorskite, appare nello spettro del Blu Maya più intensa e larga;
- si verificano variazioni nell'intensità delle bande dovute al C—C del Benzene. [10,Leona et al.2004]

Lo studio eseguito da Giustetto et al. (2005) presenta qualche discordanza rispetto a quello di Leona et al. (2004); Giustetto et al. suggerisce che, questa discordanza, possa essere dovuta al maggiore contenuto dell'Indaco nel Blu Maya sintetico, attorno al 2 % in Leona et al., invece in Giustetto et al., attorno all'1 %. Nello studio di Giustetto et al. (2005) eseguito su campioni sintetici (<1 %) e su campioni originali (Templo Mayor,

Messico) di Blu Maya, si osservano, in entrambi campioni, spettri IR molto simili. Gli spettri della Palygorskite pura e quello del Blu Maya sintetico presentano alcune differenze:

- aumenta l'intensità della banda a 3661 cm^{-1} nello spettro del Blu Maya, assente in quello della Palygorskite;
- banda a 3632 cm^{-1} nello spettro del Blu Maya, assente in quello della Palygorskite;
- le bande dovute all'acqua zeolitica le troviamo a 3430 e 3371 cm^{-1} (br) nello spettro del Blu Maya; nello spettro della Palygorskite appaiono a 3380 e 3275 cm^{-1} . La banda a 3430 cm^{-1} (sharp), Tsianos et al. (2012) l'assegnano allo stretching del N—H;
- debole banda a 3235 cm^{-1} nello spettro del Blu Maya, non presente in quello della Palygorskite;
- banda a 1632 cm^{-1} nello spettro del Blu Maya, non presente in quello della Palygorskite;
- banda a 1565 cm^{-1} nello spettro del Blu Maya, non presente in quello della Palygorskite pura.

Per ultimo gli autori presentano i dati riguardanti l'analisi IR tramite ATR (attenuated total reflectance, *riflettanza totale attenuata*), che rileva la similitudine degli spettri IR del Blu Maya e quello della Palygorskite, solo con due nuove, deboli e larghe bande a 1409 e 1346 cm^{-1} nello spettro del Blu Maya e assente in quello della Palygorskite. [7, Giustetto et al.2005]

(c) diversi autori ipotizzano che una volta macinato e riscaldato l'Indaco con l'argilla, si produce un incapsulamento dell'Indaco e questo si trasforma, in parte, in Deidroindaco, forma ossidata dell'Indaco ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) segnalata per una debole banda a 1735 cm^{-1} dovuta al C=O del Deidroindaco [13, Vázquez et al.2011] ed evidenziando un lieve viraggio del colore del pigmento, dal blu scuro al blu-verdastro [1, Doménech–Carbó et al.2009] [4, Giustetto et al.2010]. La presenza del Deidroindaco si traduce nello spettro IR in un indebolimento delle bande dovute al N—H ($\nu\text{N—H}$ a circa 3268 cm^{-1} e $\delta\text{N—H}$ a circa 1392 cm^{-1}) e in un aumento nell'intensità della banda a $1735\text{-}1736\text{ cm}^{-1}$, dovuta al C=O del Deidroindaco [7, Manciu et al.2007]. Tuttavia, altri autori affermano che non ci sia evidenziata la presenza del Deidroindaco oppure escludono l'accennata presenza come responsabile della stabilità e tonalità del pigmento. Il fatto di rifiutare tale possibilità risponde alla presenza della banda dovuta al NH, non presente nel Deidroindaco. D'altra parte, non si esclude la possibile presenza del Deidroindaco e/o altri Indigoidi a livello di tracce. [16, Tsiantos et al.2012]

(d) la posizione e l'intensità delle bande della Palygorskite possono variare a seconda dell'argilla, ma lo spettro IR, sia dei campioni sia del Blu Maya sintetico, presenta una banda stretta e caratteristica a $3615\text{-}3613\text{ cm}^{-1}$. [15, Sánchez del Rio et al.2006]

(e) per l'identificazione dell'argilla è utile la regione $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, dove troviamo quattro bande, a $3615\text{-}3613$ e 3545 cm^{-1} dovute all' OH^- stretching associato ai cationi Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , a $3420\text{-}3410$ e $3260\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ dovute all' OH^- stretching dell'acqua dell'argilla. Sono dati relativi allo spettro IR della Palygorskite. [6, Frost et al.2001]

(f) le caratteristiche vibrazionali relative al gruppo N—H sono fortemente influenzate quando l'Indaco viene inserito nell'argilla, sebbene non si sa ancora se questo è dovuto a un cambiamento nel legame a idrogeno, e/o alla formazione di nuove specie come il Deidroindaco. [17, Tomkinson et al.2009]

(g) alcuni autori hanno incentrato lo studio del pigmento sull'associazione Sepiolite/Indaco, [12, Ovarlez et al.2006], [8, Giustetto et al.2010]. In uno studio svolto da Giustetto et al. (2010) sul Blu Maya proveniente dell'associazione Sepiolite/Indaco, lo

spettro di tale associazione presenta importanti differenze riguardanti lo spettro IR dell'Indaco, nella zona C—C stretching del Benzene:

- scomparsa della banda a 1586 cm^{-1} ;
- aumento dell'intensità delle bande a 1569 cm^{-1} e 1552 cm^{-1} ;
- scissione della banda a 1483 cm^{-1} con una nuova banda a 1500 cm^{-1} ;
- spostamento della banda a 1317 cm^{-1} verso 1332 cm^{-1} .

Queste variazioni sono dovute, probabilmente, all'incapsulamento dell'Indaco nell'argilla.

Riferimenti bibliografici

- [1] CHIARI G., GIUSTETTO R., DRUZIK J., DOEHNE E., RICCHIARDI G., *Pre-columbian nanotechnology: reconciling the mysteries of the maya blue pigment*. «Applied Physics A», 90, pp 3–7, 2008.
- [2] DEJOIE C., *Structure et propriétés de pigments hybrides archéomimétiques*. Tesi, Grenoble, 2009.
- [3] DOMÉNECH-CARBÓ A., DOMÉNÉNECH-CARBÓ M.T., VÁZQUEZ DE AGREDOS PASCUAL M.L., *Indigo/Dehydroindigo/Palygorskite complex in maya Blue: an electrochemical approach*. «J. Phys. Chem. C», 111, pp 4585-4595, 2007.
- [4] DOMÉNECH-CARBÓ A., DOMÉNÉNECH-CARBÓ M.T., SÁNCHEZ DEL RIO M., VÁZQUEZ DE AGREDOS PASCUAL M.L., LIMA E., *Maya Blue as a nanostructured polyfunctional hybrid organic-inorganic material: the need to change paradigms*. «New Journal of Chemistry», vol. 33, n. 12, pp 2357-2496, 2009.
- [5] DOMÉNECH-CARBÓ A., DOMÉNÉNECH-CARBÓ M.T., OSETE-CORTINA L., MONTOYA N., *Application of solid-inorganic hybrid materials: The Maya Blue problem*. «Microporous and Mesoporous Materials», 166, pp 123-130, 2013.
- [6] FROST R. L., LOCOS O. B., RUAN H., KLOPROGGE J.T., *Near infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites*. «Vibrational Spectroscopy», 27, pp 1-13, 2001.
- [7] GIUSTETTO R., LLABRÉS I XAMENA F.X., RICCHIARDI G., BORDIGA S., DAMIN A., GOBETTO R., CHIEROTTI M.R., *Maya Blue: a computational and spectroscopic study*. «J. Phys. Chem. B», 109, pp 19360-19368, 2005.
- [8] GIUSTETTO R., SEENIVASAN K., BORDIGA S., *Spectroscopic characterization of a sepiolite-based Maya Blue pigment*. «Periodico di Mineralogia», 79, pp 21-37, 2010.
- [9] KLEBER R., MASSCHELEIN-KLEINER L., THISEN J., *Etude et identification du Bleu Maya*. «Studies in Conservation», vol. 12, n. 2, pp 41-56, 1967.
- [10] LEONA M., CASADIO F., BACCI M., PICOLLO M., *Identification of the pre-Columbian pigment Maya blue on works of art by non invasive UV-vis and Raman spectroscopic techniques*. «Journal of the American Institute for Conservation», vol. 43, n. 1, pp 39-45, 2004.
- [11] MANCIU F.S., REZA L., POLETTE L.A., TORRES B., CHIANELLI R.R., *Raman and infrared studies of synthetic Maya pigments as a function of heating time and dye concentration*. «Journal of Raman Spectroscopy», 38, pp 1193-1198, 2007.
- [12] OVARLEZ S., CHAZE A.-M., GIULIERI F., DELAMARE F., *Indigo chemisorption in sepiolite. Application to Maya blue formation*. «C.R. Chimie», 9, pp 1243-1248, 2006.
- [13] PALACIOS-LEZCANO L., REYES-VALERIO C., *De Bonampak al templo Mayor: El azul Maya in Mesoamerica*. pp 143-154, Siglo Editores, Mexico 1993.

- [14] POLETTE–NIEWOLD L.A., MANCIU F.S., TORRES B., ALVARADO M., CHIANELLI R.R., *Organic/inorganic complex pigments: ancients colors Maya blu*. «Journal of Inorganic Biochemistry», 101, pp 1958-1973, 2007.
- [15] SÁNCHEZ DEL RÍO M., REYES VALERIO C., PICQUART M., HARO PONIATOWSKI E., LIMA E., HUGO LARA V., CASTILLO P., VÁZQUEZ H., HUGO UC V., PÁEZ S., MENÉNDEZ CASTRO S., MAHÉ LUGO ROMERA K., BOSCH P., SOLIS C., *Nuevas investigaciones sobre el Azul Maya*. La Ciencia de los materiales y su impacto en la Arqueología, vol. III, pp 11-20, 2006.
- [16] TSIANTOS C., TSAMPODIMOU M., KACANDES G.H., SÁNCHEZ DEL RIO M., DIONIS V., CHRYSIKOS G.D., *Vibrational investigation of indigo-palygorskite association(s) in synthetic Maya blue*. «J Mater Sci», 47, pp 3415-3428, 2012.
- [17] TOMKINSON J., BACCI M., PICOLLO M., COLOGNESI D., *The vibrational spectroscopy of indigo: A reassessment*. «Vibrational Spectroscopy», 50, pp 268-276, 2009.
- [18] VÁZQUEZ DE ÁGREDOS PASCUAL M.L., DOMÉNECH CARBÓ M.T., DOMÉNECH CARBÓ A., *Characterization of Maya Blue pigment in pre-classic and classic monumental architecture of the ancient pre-Columbian city of Calakmul (Campeche, Mexico)*. «Journal of Cultural Heritage», 12, pp 140-148, 2011.

[XXI] [XXII] [XXIV]

2. Blu egiziano

COMPOSIZIONE CHIMICA

$\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ Silicato di Rame e Calcio.

ORIGINE

Artificiale, anche esiste la varietà naturale, la Cuprorivaite, minerale molto raro scoperto da Miguzzi nel 1938 nel Vesuvio.

PERIODO D'USO

Conosciuto dagli egizi, greci, etruschi e romani (scrivono sul pigmento Vitruvius, Plinius e Theophrastus). Impiegato in Egitto dall'antichità, dalla quarta dinastia del terzo millennio a.C. (2500 a.C. ca.) fino, almeno in Italia, all'IX secolo, quindi è raro trovarlo dopo questa data. Comunque è stato identificato su pittura murale del XI secolo, in Catalogna³ — è da sottolineare che l'identificazione del pigmento potrebbe essere anche dovuta a un vecchio restauro — e su dipinti di Giovanni Battista Benvenuto, verso 1524.⁴ Tuttavia, sembra che durante l'epoca romana sia stata avvenuta la produzione d'ingenti quantità di Blu Egiziano e poi, probabilmente, non sia stato più sintetizzato; quindi il Blu Egiziano individuato dopo l'età imperiale potrebbe essere proveniente di rinvenuti del pigmento elaborato durante l'epoca romana⁵.

³ LLUVERAS, A. , TORRENTS, A. , GIRÁLDEZ, P. , VENDRELL–SAZ, M. , Evidence for the use of egyptian blue in an 11th century mural altarpiece by SEM–EDS, FTIR and SR–XRD (Church of Sant Pere, Terrassa, Spain). *Archaeometry*, 52, 2, pp. 308–319, 2010.

⁴ BERDAL–JØRGENSEN, J. , SANYOVA, J. , RASK, V. , SARGENT, M.L. , THERKILDSEN, R.H. , *Striking presence of Egyptian blue identified in a painting by Giovanni Battista Benvenuto from 1524*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(4), pp. 1433–1439, 2011.

⁵ Comunicazione personale M.Vendrell Saz.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR	
intervallo di frequenze (cm ⁻¹)	principali assegnazioni
1240-1230 w-m, 1170-1160 w-m 1060-1050 m-s, 1008-1005 m-s	Si–O–Si, stretching asimmetrico
800 w, 760-755, 670-664, 600-595	Si–O–Si, stretching simmetrico
521, 490-484	O–Si–O bending

NOTE

(a) possono anche essere le bande dovute al Carbonato di Calcio, che può rimanere del processo di sintesi, oppure della miscela del pigmento con il Carbonato di Calcio — Calcite e spesso anche Aragonite in pitture murale romane nel periodo imperiale — . A volte, sono anche presenti le bande del Quarzo, usato in eccesso nella sintesi del pigmento e, quindi, lo troviamo nello spettro IR dei campioni contenenti Blu Egiziano.

(b) è stato riportato che le bande di assorbimento del Blu Egiziano possono essere soggette a variazioni, sia nell'intensità sia nella posizione, a seconda della ricetta impiegata. [9,Riederer 1997], [6,Mazzocchin et al.2004]¹

(c) si ritiene che le bande a 1240–1230, 670–664 e 600–595 cm⁻¹ caratterizzano lo spettro IR del Blu Egiziano e non sono mascherate da quelle del Quarzo e/o del Caolino [5,Maravelaki–Kalaitzaki et al.2003]. D'altra parte, se non è presente il Caolino, le bande a 1240–1230, 1008–1005 e 600–595 cm⁻¹ caratterizzano lo spettro IR del pigmento azzurro (non sono mascherate da quelle del Quarzo). [7,Mirti et al.1995]

(d) il Blu Egiziano, Silicato di Rame e Calcio, ha una composizione chimica molto simile, e quindi uno spettro IR anche molto simile, all'*Han Blue*, un Silicato di Rame e Bario. Il Han Blue è un pigmento artificiale, anche esiste la varietà naturale — la Effenbergerite — ed è stato identificato su ceramiche, oggetti metallici e su pittura murale in Cina, durante la dinastia Han (dal 208 a.C. al 220 d.C.).

Riferimenti bibliografici

- [1] BERDAL-JØRGENSEN J., SANYOVA J., RASK V., SARGENT M.L., THERKILDSSEN R.H., *Striking presence of Egyptian blue identified in a painting by Giovanni Battista Benvenuto from 1524*. «Analytical and Bioanalytical Chemistry», vol. 401, n. 4, pp. 1433–1439, 2011.
- [2] BRUNI S., CARIATI F., CASADIO F., TONIOLO L., *Spectrochemical characterisation by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art*. «Vibrational Spectroscopy», vol. 20, n. 1, pp. 15–25, 1999.

- [3] EDREIRA M.C., FELIU M.J., FERNÁNDEZ-LORENZO C., MARTIN J., *Spectroscopic study of egyptian blue mixed with other pigments*. «*Helvetica chimica acta*», vol. 86, pp. 29–49, 2003.
- [4] LLUVERAS A., TORRENTS A., GIRÁLDEZ P., VENDRELL-SAZ M., *Evidence for the use of egyptian blue in an 11th century mural altarpiece by SEM-EDS, FTIR and SR-XRD (Church of Sant Pere, Terrassa, Spain)*. «*Archaeometry*», vol. 52, n. 2, pp. 308–319, 2010.
- [5] MARAVELAKI-KALAITZAKI P., KALLITHRAKAS-KONTOS N., *Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete*. «*Analytica Chimica Acta*», 497, p. 221–224, 2003.
- [6] MAZZOCCHIN G.A., RUDELLO D., BRAGATO C., AGNOLI F., *A short note Egyptian blue*. «*Journal of Cultural Heritage*», 5, pp. 129–133, 2004.
- [7] MIRTI P., APPOLONIA L., CASOLI A., FERRARI R.P., LAURENTI E., AMISANO CANESI A., CHIARI G., *Spectrochemical and structural studies on a Roman sample of Egyptian Blue*. «*Spectrochimica acta, Part A, Molecular spectroscopy*», vol. 51A, n. 3, pp. 437–446, 1995.
- [8] POZZA G., AJÒ D., CHIARI C., DE ZUANE F., FAVARO M., *Photoluminescence of the inorganic pigments Egyptian blue, Han blue and han purple*. «*Journal of Cultural Heritage*», 1, pp. 393–398, 2000.
- [9] RIEDERER J., *Egyptian Blue*. *Artists Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 3, pp. 23–45, E. West FitzHugh (ed.), National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press, Oxford, 1997.

[XXI] [XXII]

3. Azzurrite

COMPOSIZIONE CHIMICA

$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ Carbonato basico di Rame. Associato alla Malachite quando è di origine naturale, ma spesso non solo in natura giacché l'Azzurrite per decarbonatazione si trasforma in Malachite.

ORIGINE

Naturale minerale e artificiale.

PERIODO D'USO

Naturale: dall'antichità fino al XVII secolo.

Artificiale: dal XVI fino al XIX secolo.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR	
intervallo di frequenze (cm ⁻¹)	principali assegnazioni
3428-3425 s	OH ⁻ stretching
1496-1490 s-vs, 1465 m-s, 1416-1415 vs	CO ₃ ²⁻ , stretching asimmetrico (ν ₃)
1093-1090 m	CO ₃ ²⁻ , stretching simmetrico (ν ₁)
1035-1030 w-m, 955-950 s	OH ⁻ , bending fuori dal piano (δ)
838-835 m-s, 817 m	CO ₃ ²⁻ , bending fuori dal piano (ν ₂)
~769 m-w, 747 w	CO ₃ ²⁻ , bending nel piano (ν ₄)
495 m-s	Cu—O stretching
455 s, 345 s	Cu—OH stretching
305 s	O—Cu—OH bending

NOTE

(a) l'Azzurrite è facilmente distinguibile da altri pigmenti contenenti Carbonati dalla intensa banda, CO₃²⁻ stretching, a ~1416 cm⁻¹ (Calcite a ~1430 cm⁻¹ e Biacca a 1406–1400 cm⁻¹), e dalla presenza delle bande di meno intensità, a 955–950 cm⁻¹ e 837–835 cm⁻¹.

(b) si può distinguere chiaramente l'Azzurrite dalla Malachite tramite le bande di assorbimento dello spettro IR e non solo nel medio IR ma anche nel lontano IR. [3,Frost et al.2002], [XVIII,Vahur 2010]

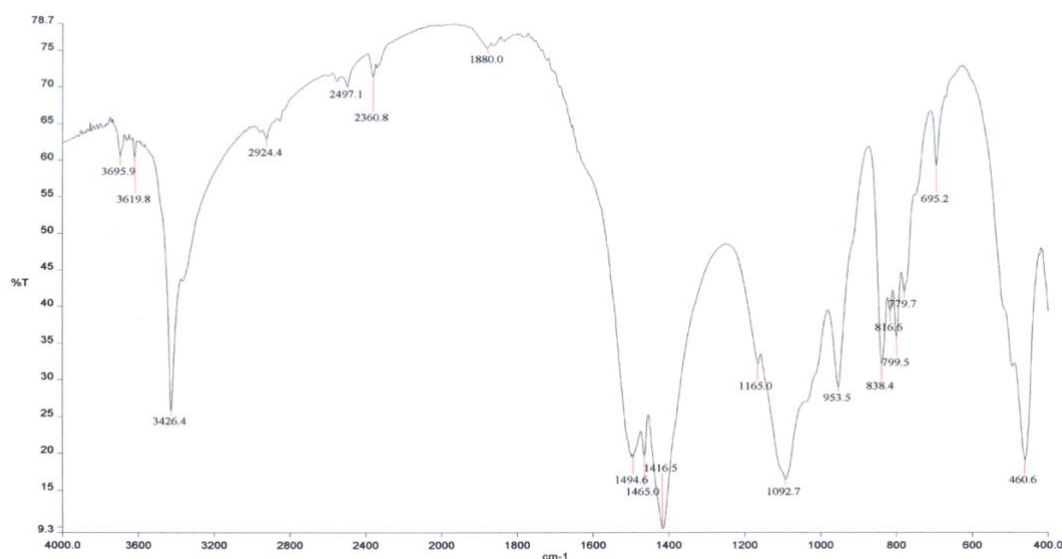


Figura 1. Spettro IR dell’Azurrite.

Riferimenti bibliografici

- [1] BESSIÈRE–MORANDAT J., LORENZELLI V., LECOMPTE J., *Determination and attribution of infrared active vibrations of some basic carbonates*. «Journal de Physique», 31, p. 309–312, Paris 1970.
- [2] BRUNI S., CARIATI F., CASADIO F., TONIOLO L., *Spectrochemical characterisation by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art*. «Vibrational Spectroscopy», vol. 20, n. 1, pp. 15–25, 1999.
- [3] FROST R.L., MARTENS W.N., RINTOUL L., MAHMUTAGIC E., KLOPROGGE J.T., *Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K*. «Journal of Raman Spectroscopy», 33, pp. 252–259, 2002.
- [4] GETTENS R.J., FITZHUGH E.W., (Redattore: Roy A.), *Azurite and blue verditer. Artists’ pigments: a handbook of their history and characteristics*, vol. 2, pp. 23–35, National Gallery of Art, Washington, D.C. 1993.
- [5] GOLDSMITH J.A., ROSS S.D., *The infra-red spectra of azurite and malachite*. «Spectrochimica, Acta 24A», pp. 2131–2137, 1968.
- [6] HUANG C.K., KERR P.F., *Infrared study of the carbonate minerals*. «The American Mineralogist», 45, pp. 311–324, 1960.
- [7] MATTEINI M., MOLES A., LALLI C., *Infrared spectroscopy: a suitable tool for the characterization of components in bronze patinas*. ICOM 7th Triennial Meeting, pp. 84/22/18–24, Copenhagen 1984.

[II, Bacci 2000] [III, Derrick et al. 1999] [IV, Farmer 1974] [VII, Jones et al. 1993]
 [XII, Newman 1980] [XVIII, Vahur 2010] [XIX, Von Aderkas et al. 2010]

[XXI] [XXII] [XXVI] [XXIX]

4. Oltremare naturale ed artificiale

COMPOSIZIONE CHIMICA

OLTREMARE NATURALE: $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaS}$ Silicato di Sodio e Alluminio contenenti Solfuri. L'oltremare naturale oltre alle *Lazurite* può contenere altri minerali azzurri,

Haiiyne $[(\text{Na},\text{Ca})_{4-8} \text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} (\text{SO}_4)_{1-2}]$, *Sodalite* $[\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2]$ e *Nosean* $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)]$ ed anche altri minerali tali la Calcite $[\text{CaCO}_3]$ e pirite $[\text{FeS}_2]$, e spesso associato ad altri Silicati minerali, *Diopside* $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$, *Forsterite* $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]$, *Wollastonite* $[\text{CaSiO}_3]$.

OLTREMARE ARTIFICIALE: simile a quella del Lapislazzuli, di formula approssimativa $\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$, che può variare a seconda delle condizioni nel processo di sintesi.

ORIGINE

Naturale minerale e artificiale.

PERIODO D'USO

Naturale: dall'antichità fino XVIII secolo. In Europa, usato soprattutto nel XIV e XV secolo.
Artificiale: dalla prima metà del XIX secolo (sintetizzato da Guimet nel 1828).

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR		
intervallo di frequenze (cm^{-1})		principali assegnazioni
LAPISLAZZULI	OLTREMARE ARTIFICIALE	
2344-2340 ⁶		S_6^+ , CO_2 (S_3^-), HS_3^6
1140-1100 s (spalla), 1075-1055 s		Si—O—Si, stretching asimmetrico
1015-1000 vs	1020-1000 vs	
~970 vs, 930-925 s		Si—O—Al, stretching asimmetrico
685-680 w, 655-640 w	700-695 m, 660-650 w-m	Si—O—Si, stretching simmetrico Si—O—Al, stretching simmetrico

⁶ Lo spettro IR del Lapislazzuli proveniente dall'Afghanistan — miniere del Badakhshan — presenta una banda a $2344\text{--}2340\text{ cm}^{-1}$. Diversi autori hanno studiato l'accennata banda e la risolvono, sia l'assegnazione sia l'origine nel modo che segue:

- DERRIK et al. , (1999): dovuta al S_6^+ stretching.
- MILIANI et al. , (2008): dovuta all'intrappolamento del CO_2 (e del S_3^-). La banda non è presente nell'Oltremare artificiale.
- BACCI et al. , (2009): (a 2344 cm^{-1}) dovuta a HS_3^- . Non appare neanche in quello da Cile.
- SMITH et al. , (2009): dovuta all'intrappolamento del CO_2 (e del S_3^-), ma non solo quello proveniente nell'Oltremare artificiale.dall'Afghanistan ma anche in campioni da Canada, Myanmar, Siberia, Tajikistan, Urali, e in campioni di Hauyne da Germania e Italia. D'altra parte non c'era l'accennata banda nel Lapislazzuli da Cile, Colorado, California e New York, e senz'altro neppure nell'Oltremare sintetico.

Inoltre, in un recente studio analitico sulla provenienza del Lapislazzuli [7,Favaro et al.2012], con campioni dai giacimenti dell'Afghanistan, Cile e Siberia, si costata che tutti gli spettri IR presentano una banda a 2340 cm^{-1} , anche con segnale più debole nello spettro nei campioni di Cile e Siberia. Invece non c'è segnale in quello artificiale; quindi, gli autori concludono che, proprio questa banda può servire per distinguere l'Oltremare naturale di quello artificiale, ma non per individuare l'origine della miniera.

~580 w	S_3^- , stretching asimmetrico
~450 s	Si-O, bending

NOTE

(a) l'Oltremare artificiale presenta uno spettro IR più semplice e nitido da quello naturale, ci sono i soli segnali della Lazurite, sebbene spesso si osservano anche le bande del Caolino ($3700, 3620, 915 \text{ cm}^{-1}$), che viene usato nell'elaborazione del pigmento azzurro.

(b) il Lapislazzuli può presentare un complesso spettro IR, con sovrapposizioni di bande dovute ai diversi minerali associati alla Lazurite. Spesso si osservano le bande dovute alla Calcite ($1430, 875, 710 \text{ cm}^{-1}$), ma a volte anche nell'Oltremare artificiale, viene aggiunto al pigmento per chiarire la tonalità.

(c) è importante avere conto che l'Oltremare, sia naturale sia artificiale, può non essere facilmente individuato, impiegando soltanto gli assorbimenti del medio IR, anche perché lo Smalto ha un'intensa banda a circa 1000 cm^{-1} dovuta al Si—O stretching. Il medesimo per quello riguarda la banda dovuta al Si—O bending. Quindi, si consiglia complementare con altre tecniche analitiche, tali spettrofotometria μ -Raman oppure XRF/EDS.

Riferimenti bibliografici

- [1] AJÒ D., CASTELLATO U., FIORIN E., VIGATO P.A., *Ciro Ferri's frescoes: a study of painting materials and technique by SEM-EDS, X-ray diffraction, micro FT-IR and photoluminescence spectroscopy*. «Journal of cultural heritage», 5, pp. 333–348, 2004.
- [2] BACCI M., CUCCI C., DEL FEDERICO E., LENCO A., JERSCHOW A., NEWMAN J.M., PICOLLO M., *An integrated spectroscopic approach for the identification of what distinguishes Afghan lapis lazuli from others*. «Vibrational Spectroscopy», 49, pp. 80–83, 2009.
- [3] BALLIRANO P., MARAS A., *Mineralogical characterization of the blue pigment of Michelangelo's fresco "The LAST JUDGMENT"*. «American mineralogist», vol. 91, pp. 997–1005, 2006.
- [4] BRUNI S., CARIATI F., CASADIO F., TONIOLO L., *Spectrochemical characterisation by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art*. «Vibrational Spectroscopy», vol. 20, n. 1, pp. 15–25, 1999.
- [5] CLIMENT-PASCUAL E., SÁEZ-PUCHE R., GÓMEZ-HERRERO A., ROMERO DE LA PAZ J., *Cluster ordering in synthetic ultramarine pigments*. «Microporous and Mesoporous Materials», vo. 116, n. 1–3, pp. 344–351, 2008.
- [6] DESNICA V., FURIC K., SCHREINER M., *Multianalytical characterisation of variety of ultramarine pigments*. e-PS, 1, pp. 15–21, 2004.
- [7] FAVARO M., GUASTONI A., MARINI F., BIANCHIN S., GAMBIRASI A., *Characterization of lapis lazuli and corresponding purified pigments for a provenance study of ultramarine pigments used in works of art*. «Analytical and Bioanalytical Chemistry», 402, pp. 2195–2208, 2012.
- [8] GADSEN J.A., *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Butterworths, London 1975.
- [9] HOFFMANN S.K., GOSLAR J., LIJEWSKI S., OLEJNICZAK A., WERBINSKA A., KOWALAK S., *Sulfur pigments synthesized from zeolite LTA under vacuum and in air. XRD and spectroscopic (UV-vis, FTIR, Raman, ESR, ESE) characterization*. «Industrial & Engineering Chemistry Research», vol. 49, n. 17, pp. 8192–8199, 2010.

- [10] MILIANI C., DAVERI A., BRUNETTI B.G., SGAMELLOTTI A., *CO₂ entrapment in natural ultramarine blue*. «Chemical Physics Letters», 466, pp. 148–151, 2008.
- [11] MILKEY R.G., *Infrared spectra of some tectosilicati*. «American mineralogist», 45, pp. 990–1007, 1960.
- [12] PLESTERS J., *Ultramarine blue, natural and artificial*. Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics, vol. 2, pp. 37–65, Oxford University press, 1993.
- [13] SANCHO J.P., RESTREPO O.J., GARCÍA P., AYALA J., FERNÁNDEZ B., VERDEJA L.F., *Ultramarine blue from Asturian "hard" kaolins*. «Applied Clay Science», 41, pp. 133–142, 2008.
- [14] SMITH G. D., KLINSHAW R.J., *The presence of trapped carbon dioxide in lapis lazuli and its potential use in geo-sourcing natural ultramarine pigment*. «Journal of Cultural Heritage», 10, pp. 415–421, 2009.

[II,Bacci 2000] [III,Derrick et al. 1999] [XI,Nakamoto 1978] [XIX,Von Aderkas et al. 2010]

[XXI] [XXII] [XXV] [XXVII] [XXVIII]

5. Vivianite

COMPOSIZIONE CHIMICA

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Fosfato di Ferro(II) ottoidrato.

ORIGINE

Minerale

PERIODO D'USO

Dal X al XVII secolo. Nel Medioevo in Europa (Germania, Inghilterra, Norvegia, Svezia), forse come alternativa al Lapislazzuli. Identificato su pittura olandese del XVII secolo. Conosciuto sotto il nome di Vivianite solo dal XIX secolo, dopo lo studio del minerale da J.G. Vivian.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm^{-1})	principali assegnazioni
3460 m, 3300-3285 s , 3160-3150 s (br)	OH^- stretching (H_2O)
1635-1615 w	OH^- bending (H_2O)
1050-1040 s-vs	PO_4^{3-} , stretching asimmetrico (ν_3)
980-970 s-vs , 940 s	PO_4^{3-} , stretching simmetrico (ν_1)
815 w	H—O—H
590-570 s , 565-560 s , 475-470 w	PO_4^{3-} , bending (ν_4)

420-412	PO ₄ ³⁻ , bending (ν ₂)
450, 336-330 w, 296-290, 270	Fe—O

NOTE

(a) in senso stretto, il Fe²⁺₃(PO₄)₂·8H₂O è incolore, diventa blu solo dopo l'ossidazione (quando viene messo in contatto con l'aria e la luce) del Fe²⁺ a Fe³⁺, e si forma anche OH⁻ (ossidazione dell'H₂O). Quindi la colorazione blu (dal blu intenso al blu-grigio) è dovuta al Fe³⁺.

(b) il pigmento è poco stabile, quindi a volte si può individuare un colore blu-marrone dovuto ai prodotti di alterazione, la Metavivianite (giallo) e la Santabarbaraite (marrone).

(c) Farmer (1974) non osserva assegnazioni per lo stretching simmetrico del PO₄³⁻ e per quello riguarda lo stretching asimmetrico del PO₄³⁻, lo assegna alle bande 1040 e 990 cm⁻¹.

Riferimenti bibliografici

- [1] FROST R.L., MARTENS W., WILLIAMS P.A., KLOPROGGE *Raman spectroscopic study of the vivianite arsenate minerals*. «Journal of Raman Spectroscopy», 34, pp. 751–759, 2003.
- [2] FROST R.L., MARTENS W., WILLIAMS P.A., KLOPROGGE, *Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierrite*. «Mineralogical Magazine», vol. 66, n. 6, pp. 1063–1073, 2002.
- [3] LUNA-ZARAGOZA D., ROMERO-GUZMÁN E.T., REYES-GUTIERREZ L.R., *Surface and physicochemical characterization of phosphates Vivianite, Fe₂(PO₄)₃ and Hydroxyapatite, Ca₅(PO₄)₃OH*. «Journal of Minerals Characterization & Engineering», vol. 8, n. 8, pp. 591–609, 2009.
- [4] MARINCEA S., CONSTANTINESCU E., LADRIERE J., *Relatively unoxidized vivianite in limnic coal from Capeni, Baraolt Basin, Romania*. «The Canadian Mineralogist», 35, pp. 713–722, 1997.
- [5] PIRIOU B. AND POULLEN J.F., *Raman study of vivianite*. «Journal of Raman Spectroscopy», 15, pp. 343–346, 1984.
- [6] PIRIOU B. AND POULLEN J.F., *Infrared study of the vibrational modes of water in vivianite*. «Bulletin de Mineralogie», 110, pp. 697–710, 1987.
- [7] SCOTT D.A., EGGERT G., *The vicissitudes of vivianite as pigment and corrosion product*. «Reviews in Conservation», vol. 8, pp. 3–13, 2007.
- [8] SPRING M., KEITH L., *Aelbert Cuyp's Large Dort: colour change and conservation*. «National Gallery Technical Bulletin», 30, pp. 71–85, 2009.

[IV, Farmer 1974]

[XXII]

6. Indaco

COMPOSIZIONE CHIMICA

Indaco naturale: colorante organico a base d'Indigotina, $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Contiene anche Indirubina come impurezza (non supera il 15 %).

(v. App. Formule chimiche dei coloranti))

Guado: colorante a base di solo Indigotina.

ORIGINE

Indaco naturale: ricavato da diverse piante del genere *Indigofera*, tra cui l'*Indigofera tinctoria* L., probabilmente di origine indiana e che contiene il colorante come β -glicoside, l'*Indacano*, precursore dell'Indigotina.

Guado: ricavato dall'*Isatis tinctoria* L., coltivata in Europa.

PERIODO D'USO

Indaco naturale: fin dall'antichità. Il suo uso è documentato intorno al 4000 a.C.

Guado: dall'epoca romana.

Indaco artificiale: sintetizzato da Adolf von Baeyer nel 1880.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm^{-1})	principali assegnazioni
3269-3260 s	N—H stretching
3100-3000 vw	C—H stretching, aromatico
1628-1626 s ~1614 s (d)	C=O stretching C—C stretching, aromatico
1585 m, 1485-1483 s , 1462-1460 s	C—C stretching, aromatico
~1392 m	N—H, bending nel piano/C—N, stretching
~1317 m ⁷	C—C stretching, aromatico
~1300 m	C—H bending nel piano
1190 w-m 1174 m-s ⁸ 1130-1122 m-s ⁹	C—C e C—N stretching C—H e N—H bending nel piano + C—N stretching C—C bending nel piano/C—N stretching/N—H bending

⁷ Baran et al. assegnano la banda allo stretching dell'anello pirrolico ed al bending del C—H.

⁸ Discordanza nell'assegnazione della banda, Tatsch et al. C—C bending, Baran et al. C—H bending + C—N stretching + N—H bending, Amat et al. C—N stretching.

⁹ Discordanza nell'assegnazione della banda, Tatsch et al. C—C bending, Baran et al. N—H bending + C—N stretching, Amat et al. C—N stretching.

1096 w	C–NH–C bending
1074 ¹⁰	
1009 w	C—C stretching, aromatico
880 w-m	C—C stretching, aromatico
~755 w-m	C—H bending fuori dal piano
700-690 w	C—NH—C bending
~637 vw	N—H bending fuori dal piano
566 m	C—H e N—H bending

NOTE

(a) Baran et al. riportano gli spettri IR proveniente *dell'Indigofera tinctoria*, dell'Indaco standard — artificiale — e dell'*Isatis tinctoria*. Le due prime varietà presentano uno spettro IR con un profilo molto simile, invece l'*Isatis tinctoria* mostra uno spettro IR più debole e ampio, e la maggior parte delle bande caratteristiche dell'Indaco sono sovrapposte da altre tre bande a circa 1614, 1410 e 1002 cm^{-1} , probabilmente dovute alle impurità contenute nel pigmento. [2, Baran et al.2010]

(b) c'è qualche discordanza, per quello riguarda le assegnazioni di alcune bande nello spettro IR dell'Indaco, riportati da Tatsch et al. (1995) e gli studi più recenti tali, Tomkinson et al. (2009), Baran et al. (2010) e Amat et al. (2011). Alcune di queste discordanze:

- nella zona 1100–1000 cm^{-1} , lo spettro IR dell'Indaco riportato da Tatsch et al., no presenta bande di forte intensità, tuttavia ha una spalla a circa 1074 cm^{-1} , che gli autori l'assegnano allo stretching del C–NH–C. Invece, lo spettro IR riportato da Baran et al., presenta una banda di forte intensità a 1065 cm^{-1} e viene assegnata allo stretching del C—C del Pirrolo e rocking del C=O. Per ultimo, lo spettro IR riportato da Amat et al., presenta una banda a 1075 cm^{-1} (calcolata a 1065 cm^{-1}), anche questa di forte intensità, assegnata al modo vibrazionale bending nel piano (scissoring) dell'anello pirrolico;
- Amat et al. presentano i valori delle bande di assorbimento sperimentali e teorici, quindi calcolati. Nella zona 1700–1500 cm^{-1} , con segnali dovuti allo stretching del C=O e del C=C, appaiono le bande di maggiore intensità, il medesimo che per gli spettri IR riportati da Baran et al. e Tatsch et al., ma con qualche differenza per quello che riguarda l'intervallo di frequenza:
Amat et al. e Tastch et al. 1627, 1614, 1585, 1483 e 1462 cm^{-1} .
Baran et al. 1623, 1609, 1581, 1481 e 1459 cm^{-1} .

Riferimenti bibliografici

- [1]AMAT A., ROSI F., MILIANI C., SGAMELLOTTI A., FANTACCI S., *Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye*. «Journal of Molecular Structure», 993, pp. 43–51, 2011.
- [2]BARAN A., FIEDLER A., SCHULZ H., BARANSKA M., *In situ Raman and IR spectroscopic of indigo dye*. «Analytical Methods», 2, pp. 1372–1376, 2010.

¹⁰ v. nota (b).

- [3] KLEBER R., MASSCHELEIN-KLEINER L., THISSEN J., *Etude et identification du Bleu Maya*. «Studies in Conservation», vol. 12, n. 2, pp. 41–56, 1967.
- [4] LEONA M., CASADIO F., BACCI M., PICOLLO M., *Identification of the pre-Columbian pigment Maya blue on works of art by non invasive UV-vis and Raman spectroscopic techniques*. «Journal of the American Institute for Conservation», vol. 43, n. 1, pp. 39–45, 2004.
- [5] SCHWEPPE H., *Indigo and woad*. Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics, vol.3, pp. 95–96, FitzHugh, Oxford University press, New York 1997.
- [6] TATSCH E., SCHRADER B., *Near infrared Fourier transform Raman spectroscopy of indigoids*. «Journal of Raman Spectroscopy», 26, pp. 467–473, 1995.
- [7] TOMKINSON J., BACCI M., PICOLLO M., COLOGNESI D., *The vibrational spectroscopy of indigo: A reassessment*. «Vibrational Spectroscopy », 50, pp. 268–276, 2009.

[II,Bacci 2000]

[XXI] [XXII] [XXIII]

7. Azzurro di Smalto o Smaltino

COMPOSIZIONE CHIMICA

SiO₂ (65–72%), K₂O (10–21%), CoO (2–18%), As₂O₃ (0–8%), vetro Sillico-Potassico contenente Ossido di Cobalto (Silicato doppio di Potassio e Cobalto). La composizione può variare a seconda della manifattura.

Può contenere Ossidi di Ca, Ba, Mg, Fe, Ni, Na, Cu, Mn e Al.

Smalto è un termine che genericamente viene impiegato per riferire i pigmenti di formula generale CoO.nSiO₂.

ORIGINE

Artificiale

PERIODO D'USO

Conosciuto in Oriente almeno dal XI–XII secolo. In Europa noto dalla fine del XV secolo, forse assai prima. Usato soprattutto nel XVII e XVIII secolo. Sostituito negli inizi del XVIII secolo dal Blu di Prussia e, nel XIX secolo, dall'Oltremare sintetico e Blu di Cobalto e Blu Ceruleo.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm ⁻¹)	principali assegnazioni
1080-1040 vs , (br)	Si—O—Si, stretching asimmetrico
790-780 w-m	Si—O—Si, stretching simmetrico
~460 s	O—Si—O bending
A volte è anche presente una spalla a circa 1160 cm ⁻¹	

NOTE

(a) solitamente, lo spettro IR dello Smalto o Smaltino presenta le sole bande dovute al Si—O. In rare occasioni appaiono anche quelle dovute al CoO, giacché l'Ossido di Cobalto è contenuto in piccole quantità, e quindi non sufficiente per fornire segnale.

(b) è importante avere conto che lo Smalto può non essere facilmente individuato, impiegando soltanto gli assorbimenti del medio IR, anche perché l'Oltremare e il Blu Egiziano hanno una intensa banda a circa 1000 cm^{-1} dovuta al Si—O stretching. Il medesimo per quello riguarda la banda dovuta al Si—O bending. Quindi, si consiglia complementare con altre tecniche analitiche, tali spettrofotometria μ -Raman oppure XRF/EDS.

(c) un recente studio [1,Jonynaite et al.2010], riporta gli spettri IR del CoO, del SiO₂ e quello del CoO.nSiO₂ nelle diverse proporzioni CoO/SiO₂:

CoO: 664 e 578 cm^{-1}

SiO₂: 1108, 804, 500 cm^{-1}

CoO.nSiO₂: 1105, 812, 664 e 578 cm^{-1}

Gli autori verificano che l'intensità delle bande variano a seconda della quantità di SiO₂. Gli assorbimenti dovuti al CoO diminuiscono quando aumenta la quantità di SiO₂ ma per quello riguarda la posizione delle bande, quella dovuta allo stretching asimmetrico del Si—O, rimane a 1105 cm^{-1} , invece la banda dovuta allo stretching simmetrico del Si—O è leggermente spostata dal 804 cm^{-1} nel SiO₂ a 812 cm^{-1} nel miscuglio CoO/SiO₂.

(d) lo Smalto usato in olio ha tendenza a subire processi alterativi dovuti alla saponificazione dell'olio da parte dei vetri potassici (il Potassio, e anche probabilmente il Cobalto, reagisce con gli acidi grassi dell'olio) e in alcuni casi, in presenza di umidità, anche alla formazione di Ossalato di Calcio; quindi, lo spettro IR dello Smalto può fornire anche segnali a circa a 1560 e 1640 cm^{-1} dovute agli accennati composti. [3, Spring et al.2005]

Riferimenti bibliografici

[1] JONYNAITE D., SENVAITIENE J., BEGANSKIENE A., KAREIVA A., *Spectroscopic analysis of blue cobalt smalt pigment*. «Vibrational Spectroscopy», 52, pp. 158–162, 2010.

[2] JONYNAITE D., *Investigation of historical analogues and sol-gel preparation of novel inorganic cobalt-based pigments*. Tesi, Vilnius University, 2011.

[3] SPRING M., HIGGITT C., SAUNDERS D., *Investigation of pigment-medium interaction processes in oil paint containing degraded smalt*. «National Gallery Technical Bulletin», 26, pp. 56–70, 2005.

http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/spring_higgitt_saunders2005

(con accesso settembre 2012).

[4] VETTER W., SCHREINER M., *Characterization of pigment-binding media systems-comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission*. «e-Preservation Science», 8, pp. 10–22, 2011.

[5] VILA A., FERRER N., GARCÍA J.F., *Colored inks analysis and differentiation: A first step in artistic contemporary prints discrimination*. «Analytica Chimica Acta», 588, pp. 96–107, 2007.

[II, Bacci 2000]

[XXI] [XXII] [XXV] [XXV]

8. Aerinite

COMPOSIZIONE CHIMICA

$(Ca_{5,1}Na_{0,5})(Fe^{3+}AlFe^{2+}_{1,7}Mg_{0,3})(Al_{5,1}Mg_{0,7})[Si_{12}O_{36}(OH)_{12}H]_2[(CO_3)_{1,2}(H_2O)_{12}]$ Alluminosilicato di Fe(II) e Fe(III).

ORIGINE

Naturale minerale

PERIODO D'USO

Dal XI al XV secolo, in pittura murale in Catalogna, Aragona, Andorra e il sud della Francia.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm ⁻¹)	principali assegnazioni
3499 m, br	OH ⁻ stretching
1637 w	OH ⁻ bending
1014 vs	Si—O—O, stretching asimmetrico
976 vs , 910 spalla	Si—O—Al, stretching asimmetrico
765 w	Si—O—Si, stretching simmetrico

NOTA

Nelle pitture murale, dove era impiegata l'Aerinite come pigmento blu, spesso la stessa Aerinite veniva miscelata con l'Ocra gialla per realizzare le aree verdi.

Riferimenti bibliografici

- [1] CLARK R.J.H., HARK R.R., SALVADÓ N., BUTÍ S., PRADELL T., *Spectroscopy study of mural paintings from Pyrenean church of Saint Eulàlia of Unha*. «Journal of Raman Spectroscopy», vol. 41, n. 11, pp. 1418–1424, 2010.
- [2] DANIEL F., LABORDE B., MOUNIER A., COULON E., *Le pigment d'aérinite dans deux peintures murales romanes du Sud-Ouest de la France*, Archéosciences [En ligne], 32 | 2008, mis en ligne le 31 décembre 2011. <http://archeosciences.revues.org/987> (con accesso 1/11/2012).
- [3] PALET CASAS A., DE ANDRÉS LLOPIS J., *The identification of Aerinite as a blue Pigment in the Romanesque Frescoes of the Pyrenean Region*. «Studies in Conservation», vol. 37, n. 2, pp. 132–136, 1992.
- [4] SALVADÓ N., BUTÍ S., PANTOS E., BAHRAMI F., LABRADOR A., PRADELL T., *The use of combined synchrotron radiation micro FT-IR and XRD for the characterization of Romanesque wall paintings*. «Applied Physics A», 90, pp. 67-73, 2008.

9. Blu di Cobalto

COMPOSIZIONE CHIMICA

CoO·Al₂O₃ Alluminato di Cobalto.

ORIGINE

Artificiale

PERIODO D'USO

Dal 1803, anno che fu scoperto da Thénard. È stato ampiamente utilizzato dagli impressionisti.

Sorprendentemente, fu individuato in manufatti ceramici in Egitto (Riederer 1974); non è ancora chiaro se arrivava di altri paesi — probabilmente della regione etiopica —, era sintetizzato in Egitto, oppure si formava dopo il processo termico del miscuglio di un'argilla a base di Alluminio e il minerale di Cobalto nell'elaborazione della ceramica. Sicuramente questa è l'ipotesi più probabile. In ogni modo sembra sia un blu al Cobalto che non deve essere confuso con il pigmento Blu di Cobalto. [3,Riederer 1974] [Colombo 2003] [Bevilacqua et al.2010]

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm ⁻¹)	principali assegnazioni
680-664 vs¹¹	Co—O, stretching simmetrico (ν ₁) (+ Al—O stretching) ^(*)
563-558 s	Co—O, bending (ν ₂)
523-510 s	Co—O, stretching asimmetrico (ν ₃)
237	Co—O, bending (ν ₄)

NOTE

(a) a seconda del metodo di sintesi e della temperatura di calcinazione, si ottiene un pigmento di diversa tonalità e misura delle particelle, oltre alla diversa natura delle impurezze. Addirittura, alcuni autori, assegnano come composizione del pigmento un miscuglio di Alluminato di Cobalto e Acido Fosforico. Spesso nel Blu di Cobalto che si trova in commercio ha delle impurezze, a seconda della sintesi e reattivi impiegati; altri sono miscugli di Blu di Cobalto e Blu Ceruleo, oppure è aggiunto Litopone e/o Silicati. Quindi, lo spettro IR del Blu di Cobalto può presentare, oltre le bande caratteristiche del Alluminato di Cobalto, quelle dovute alle impurezze oppure delle sostanze aggiunte. Così dunque, nella maggiore parte degli spettri IR del Blu di Cobalto, pubblicati nei diversi database, presentano bande intorno a 1100 e 806-800 cm⁻¹, dovute ai Silicati.

(b) nello spettro IR del Blu di Cobalto, le bande si assegnano, fondamentalmente, allo stretching del Co—O, ma anche allo stretching dell'Al—O e del Co—O—Al. [5, Salavati-Niasari et al.2009]

¹¹ le bande dovute allo stretching del Co—O, probabilmente, si sovrappongono a quella dovuta allo stretching del Al—O [7,Ştangar et al.2003]. D'altra parte, lo spettro IR del CoAl₂O₄ riportato da Tarte (1967), mostra un forte assorbimento a 683 cm⁻¹, che lo assegna allo stretching del legame Al—O del lattice AlO₆. Oltre a questa banda, lo spettro IR presenta altre due bande, a circa 565 e 520 cm⁻¹, dovute allo stretching del Co—O. Per ultimo un accenno per i valori riportati da Afremow et al. (1966), Vahur (2010), a 652 cm⁻¹.

(c) spesso, assieme all'accennate bande, appare una spalla a 600–594 cm^{-1} la cui assegnazione non è chiara, ma sembra potrebbe essere associata alla combinazione dello stretching e bending del lattice dello spinello. [7,Štangar et al.2003]

Riferimenti bibliografici

- [1] PÉREZ M., CASTRO K., RODRÍGUEZ M.D., OLAZABAK M.A., MADARIAGA J.M., *A critical analysis of commercial pigments*. 7th International conference on non-destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental, Amberes (Belgium), pp. 1–8, 2002.
- [2] PREUDHOMME J., TARTE P., *Infrared studies of spinels–III: The normal II–III spinels*. «Spectrochimica Acta A», 27, pp. 1817–1835, 1971.
- [3] RIEDERER J., *Recently identified Egyptian pigments*. «Archaeometry», vol. 16, n. 1, pp. 102–109, 1974.
- [4] ROY A., *Cobalt Blue*. Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics, B:H. Berrie (ed.), vol. 4, pp. 162–163, London 2007.
- [5] SALAVATI-NIASARI M., FARHADI-KHOUZANI M., DAVAR F., *Bright blue pigment CoAl_2O_4 nanocrystals prepared by modified sol-gel method*. «J. Sol-Gel Sci. Technol.», 52, pp. 321–327, 2009.
- [6] ŠTANGAR U.L., OREL B., KRAJNC M., KOROŠEC R.C., BUKOVEC P., *Sol-gel-derived thin ceramic CoAl_2O_4 coatings for optical applications*. «MTAEC 9», vol. 36, n. 6, pp. 387–394, 2002.
- [7] ŠTANGAR U.L., OREL B., KRAJNC M., *Preparation and spectroscopic characterization of blue CoAl_2O_4 coatings*. «Journal of Sol-Gel Science and Technology», vol. 26, pp. 771–775, 2003.
- [8] TARTE P., *Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra*. «Spectrochimica Acta A», 23, pp. 2127–2143, 1967.
- [9] VETTER W., SCHREINER M., *Characterization of pigment-binding media systems-comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission*. «e-Preservation Science», 8, pp. 10–22, 2011.
- [10] VILA A., FERRER N., GARCÍA J.F., *Colored inks analysis and differentiation: A first step in artistic contemporary prints discrimination*. «Analytica Chimica Acta», 588, pp. 96–107, 2007.
- [11] ZAYAT M., LEVY D., *Blue CoAl_2O_4 particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods*. «Chemistry of Materials », vol. 12, n. 9, pp. 2763–2769, 2000.

[I,Afremow et al.1966] [XVII,Vahur et al.2010] [XIX,Von Aderkas et al.2010]

[XXI] [XXII]

10. Blu Ceruleo

COMPOSIZIONE CHIMICA

$\text{CoSnO}_3 / \text{CoO} \cdot n[\text{SnO}_2]$

Stannato di Cobalto(II) / Ossidi di Cobalto(II) e di Stagno(IV)

ORIGINE

Artificiale

PERIODO D'USO

Conosciuto dal 1805, impiegato dal 1860–70.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm^{-1})	principali assegnazioni
656-646 s-vs	Co—O stretching / Sn—O stretching
596-591 vs	Sn—O stretching ¹²
556-545 spalla	Co—O bending
460-450 s-vs	Si—O bending / Sn—O

NOTE

(a) spesso è aggiunto Silice al pigmento.

(b) è stato identificato su pitture impressioniste, nella National Gallery di Londra, spesso mescolato con il Blu di Cobalto e a volte anche con l'Oltremare sintetico.

Riferimenti bibliografici

- [1]MATSUDA Y., TSUKADA M., *Identification of calcium carbonate contained as body in modern paints by FTIR spectroscopy*. IRUG 2, p. 29, Victoria and Albert Museum, London, sept. 1995.
- [2]PÉREZ M., CASTRO K., RODRÍGUEZ M.D., OLAZABAK M.A., MADARIAGA J.M., *A critical analysis of commercial pigments*. 7th International conference on non-destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental, Amberes (Belgium), pp 1–8, 2002.
- [3]ROY A., *The Palettes of Three Impressionist Paintings*. «National Gallery Technical Bulletin», 9, pp. 12–20, 1985.

¹² V. anche nota c) del titolo 9.

[4]VILA A., FERRER N., GARCÍA J.F., *Colored inks analysis and differentiation: A first step in artistic contemporary prints discrimination*. «Analytica Chimica Acta», 588, pp. 96–107, 2007.

[I,Afremow et al.1966] [XIV,Silva et al.2006]

[XXI] [XXIV]

11. Blu di Prussia

COMPOSIZIONE CHIMICA

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Ferrocianuro di Ferro(III). Altri nomi chimici, Esacianoferrato(II) di Ferro(III) o Tetraferro tris(esacianoferrato) (nomenclatura IUPAC).

ORIGINE

Artificiale

PERIODO D'USO

Fu scoperto fortuitamente da Diesbach nel 1704 a Berlino; in commercio dal 1724. Usato dal XVIII fino al XX secolo, sostituito dal Blu Ftalo.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR	
intervallo di frequenze (cm^{-1})	principali assegnazioni
3500-3000 (br) ¹³	OH^- stretching dell'acqua d'idratazione
2153 (spalla) ¹⁴	$\text{C}\equiv\text{N}$, stretching simmetrico
2090-2083 vs¹⁵	$\text{C}\equiv\text{N}$, stretching asimmetrico
606-600 w-m	$\text{Fe}-\text{N}$ stretching ¹⁶ o $\text{Fe}-\text{C}$ stretching ¹⁷
500-495 w	$\text{Fe}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{Fe}-\text{C}$ bending nel piano o $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ bending
255-250	

¹³ In questa regione possono essere bande, d'intensità variabile, dovute all'acqua.

¹⁴ Nello spettro IR riportato da Von Aderkas (2010), oltre alla banda ~ 2085 dovuta allo stretching asimmetrico del $\text{C}\equiv\text{N}$, appare una spalla a 2153 cm^{-1} che l'autore l'assegna allo stretching simmetrico del $\text{C}\equiv\text{N}$, e che per altro non troviamo nel resto della bibliografia.

¹⁵ È una banda di assorbimento intensa, particolarmente adatta per l'identificazione di questo pigmento giacché in questa regione la maggiore parte delle sostanze organiche e inorganiche non fornisce segnali di assorbimento.

¹⁶ [1,Berrie 1997].

¹⁷ [2,Ghosh 1974], [XIV,Silva et al.2006].

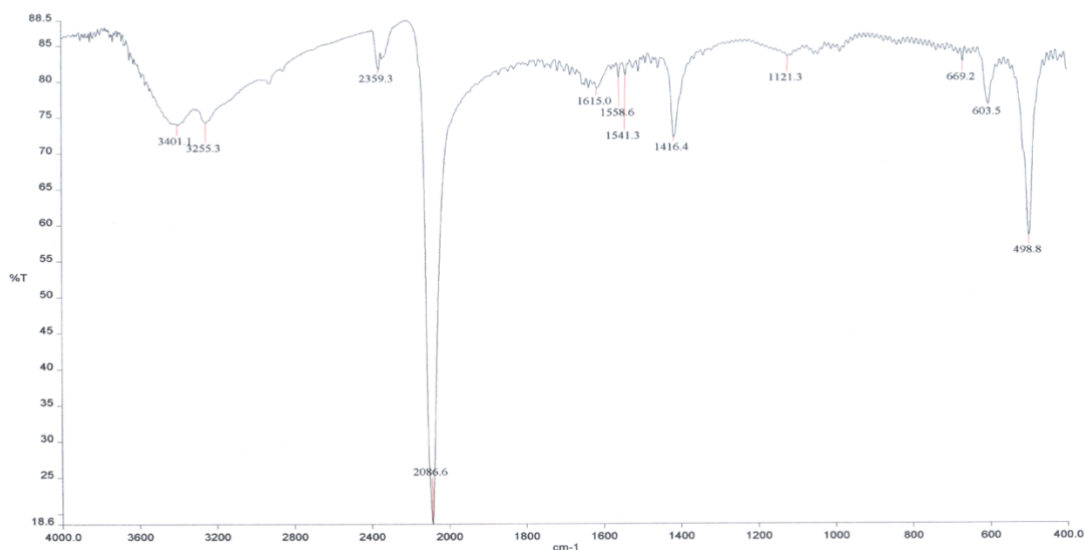


Figura 2. Spettro IR del Blu di Prussia.

Riferimenti bibliografici

- [1] BERRIE B. H., *Prussian Blue. Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics*, E. West-Fitzhugh (ed.), Oxford University Press, vol. 3, pp. 191–217, Oxford 1997.
- [2] GHOSH S.N., *Infrared spectra of the Prussian blue Analogs*. «Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry», 36(11), pp. 2465–2466, 1974.
- [3] KULESZA P.J., *In situ FT-IR/ATR spectroelectrochemistry of Prussian Blue in the solid state*. «Analytical Chemistry», vol. 68, n. 14, pp. 2442–2446, 1996.
- [4] VILA A., FERRER N., GARCÍA J.F., *Colored inks analysis and differentiation: A first step in artistic contemporary prints discrimination*. «Analytica Chimica Acta», 588, pp. 96–107, 2007.
- [5] WILDE R.E., GHOSH S.N., MARSHALL B.J., *Prussian Blues*. «Inorganic Chemistry», vol. 9, n. 11, pp. 2512–2516, 1970.

[II, Bacci 2000] [III, Derrick et al. 1999] [VIII, McCawley 1975] [XI, Nakamoto 1978]
 [XII, Newman 1980] [XIV, Silva et al. 2006] [XVII, Vahur et al. 2010] [XXVIII, Vahur 2010]
 [XIX, Von Aderkas 2010]

[XXI] [XXII] [XXV] [XXIX]

12. Blu Ftalo o blu di Ftalocianina

COMPOSIZIONE CHIMICA

$C_{32}H_{16}N_8Cu$ Ftalocianina di Rame (v. App. Formule chimiche dei coloranti), di qui le due fasi polimorfe più comuni sono i tipi α e β .

ORIGINE

Sintetica

PERIODO D'USO

Brevettato da Linstead in 1933, in commercio dal 1935.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm^{-1})	principali assegnazioni
~3082 w, 3059 w, 3050-3047 w 2954-2948 vw	C—H stretching
1611 m-w, 1590-1587 w	C=C stretching
1509-1506 s	C=N stretching e C—N—C bending nel piano
1466-1464 w-m	C—H e N—H bending nel piano, C—C bending fuori dal piano
1422-1420 m-s	C—C stretching e C—H bending nel piano
1334-1332 s-vs ~1288 m-s 1192 w	C—C stretching, C—H bending fuori dal piano, N—N C—C e C—H bending fuori dal piano
1168-1165 m-s, 1120 vs , 1093-1090 vs	C—H bending
1068 m	N—N + C—C
1002 w	C—H bending + C—C stretching
949 vw ~900 w-m 876-863 w, 803-800 w	C—N stretching/C—H bending fuori dal piano N—N + C—C C—H bending fuori dal piano
781 m-w 772 m-w	Cu—N stretching
755-748 s-vs	C—N—C bending nel piano + C—C bending fuori dal piano
730-726 vs	C—H bending fuori dal piano + C—N bending fuori dal piano

665 w	
572 w, 506 w	C—N—C e C—C bending fuori dal piano
434-431 w	C—C—H bending fuori dal piano

NOTE

(a) il Blu di Ftalocianina presenta uno spettro IR molto nitido e caratteristico, in particolare sotto 1700 cm^{-1} ; molte bande sharp dovute al modo vibrazionale stretching del legame C—C e ai modi vibrazionali bending — nel piano e fuori dal piano — del legame C—H dei gruppi aromatici. [XII,Newman 1980]

(b) la regione $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ è molto utile per individualizzare le diverse fasi polimorfiche. La fase β , più stabile dall' α , presenta tre bande, dovute al modo vibrazionale bending del legame C—H, a $780, 754, 730\text{ cm}^{-1}$ [8,Singh et al.2008]. La fase polimorfa α presenta una banda stretta (sharp) a 723 cm^{-1} dovuta al bending fuori dal piano del legame C—H; questa stessa banda si sposta verso 730 cm^{-1} per la fase polimorfa β . [XII,Newman 1980]. Un recente studio sulle fasi polimorfiche del Blu Ftalo [2,Defeyt et al.2012], fornisce le posizioni delle bande, in conformità con precedenti riferimenti, a $866\text{-}864, 771\text{-}770, 721\text{-}719\text{ cm}^{-1}$ per la fase polimorfa α e a $878\text{-}877, 781, 731\text{-}729\text{ cm}^{-1}$ per la fase polimorfa β .

D'altra parte, la forma polimorfa β presenta una spalla a circa 1175 cm^{-1} e una debole banda a 1100 cm^{-1} , ambedue non presenti nella forma polimorfa α . [3,Knudsen et al. 1966], [2,Defeyt et al.2012]

(c) Derrick et al. stabiliscono 5 regioni:

- $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, C—H stretching;
- $1700\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, C=N stretching;
- $1620\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$, aromatici;
- $1480\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, C—H bending;
- $1330\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, C—N stretching.

Riferimenti bibliografici

- [1]BARSZCZ B., BOGUCKI A., BIADASZ A., BURSA B., WRÓBEL D., GRAJA A., *Molecular orientation and spectral investigations of Langmuir-Blodgett films of selected copper phthalocyanines*. «Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry», 218, pp. 48–57, 2011.
- [2]DEFEYT C., VANDENABEELE P., GILBERT B., VAN PENENAGE J., CLOOTS R., STRIVAY D., *Contribution to the identification of α -, β - and ϵ -copper phthalocyanine blue pigments in modern artists' paints by X-ray powder diffraction, attenuated total reflectance micro-fourier transform infrared spectroscopy and micro-Raman spectroscopy*. «Journal of Raman Spectroscopy», vol. 43, n. 11, pp. 1772–1780, 2012.
- [3]KNUDSEN B.I., *Copper Phthalocyanine. Infrared absorption spectra of polymorphic modifications*. «Acta Chemica Scandinavica», 20, pp. 1344–1350, 1966.

- [4] KUCKOVA S., HYNEK R., NĚMEC I., KODIČEK M., JEHLIČKA J., *Critical comparison of spectrometric analyses of non-mineral blue dyes and pigments used in artworks*. «Surface and Interface analysis», 44, pp. 963–967, 2012.
- [5] Li D., Peng Z., Deng L., Shen Y., Zhou Y., *Theoretical studies on molecular structure and vibrational spectra of copper phthalocyanine*. «Vibrational spectroscopy», 39, pp. 191–199, 2005.
- [6] SESSA C., VILA A., GARCÍA J.F., *Determination of detection limits for SEM-EDS and m-FTIR analysis of artwork*. «Anal. Bioanal. Chem.», 400, pp. 2241–2251, 2011.
- [7] SHURVELL H.F., PINZUTI L., *Sur les spectres infrarouges des phthalocyanines*. «Canadian Journal of Chemistry», 44, pp. 125–136, 1966.
- [8] SINGH S., TRIPATHI S.K., SAINI G.S.S., *Effect of pyridine on infrared absorption spectra of copper phthalocyanine*. «Spectrochimica Acta Part A», 69, pp. 619–623, 2008.

[III, Derrick et al. 1999] [XII, Newman 1980] [XIV, Silva et al. 2006] [XV, Socrates 1994]
[XXI] [XXIII] [XXIV]

13. Blu di Manganese

COMPOSIZIONE CHIMICA

BaSO₄.BaMnO₄ Solfato–Manganato di Bario
(89% BaSO₄ / 11 % BaMnO₄).

ORIGINE

Sintetico

PERIODO D'USO

Scoperto nel 1907, brevettato nel 1935 e usato fino agli anni Settanta.

BANDE DI ASSORBIMENTO NELL'IR

intervallo di frequenze (cm ⁻¹)	principali assegnazioni
BaMnO ₄ .BaSO ₄	
1200 spalla, 1116-1000 vs ¹⁸	SO ₄ ²⁻ , stretching asimmetrico
985-980 w	SO ₄ ²⁻ , stretching simmetrico
840-820 w-m	MnO ₄ ²⁻ , stretching asimmetrico
640 w, 610 w	SO ₄ ²⁻ , bending

¹⁸ Questa banda, nello spettro IR del Blu di Manganese riportato dalla banca dati IRUG (IMP00273, Philadelphia Museum of Art), compare intensa e larga, invece la stessa banda, nello spettro IR del Solfato di Bario riportato da Tarte et al. (1964), appare scissa a 1116 e 1080 cm⁻¹, sempre di forte intensità ma aguzze.

NOTA

Prevalgono le bande del Solfato di Bario su quelle del Manganato di Bario.

Riferimenti bibliografici

[1]KEIJZER MATTHIJS DE., "*A brief survey of the synthetic inorganic artists' pigments discovered in the 20th century*"; ICOM Committee for Conservation, 9th triennial meeting, Dresden, German Democratic Republic, 26–31 August 1990: preprints; pp. 214–219, 1990.

[2]TARTE P., NIZET G., *Etude infra-rouge de quelques composés du type K_2SO_4 et $BaSO_4$* . «Spectrochimica Acta», 20, pp. 503–513, 1964.

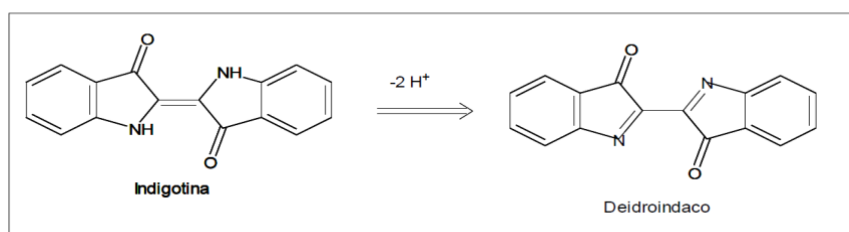
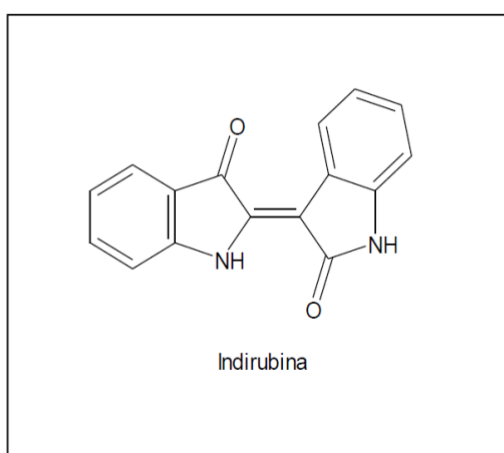
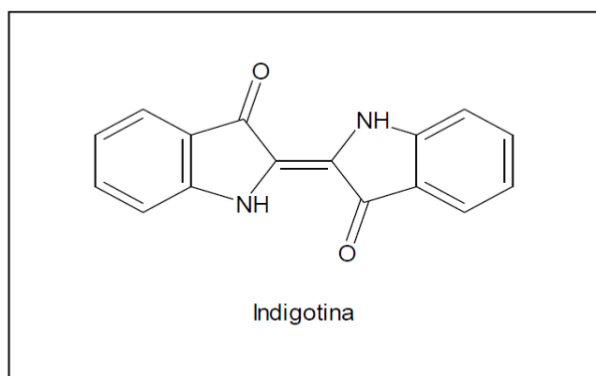
[IV, Farmer 1974] [XIII, Nyquist et al. 1971]

[XXII]

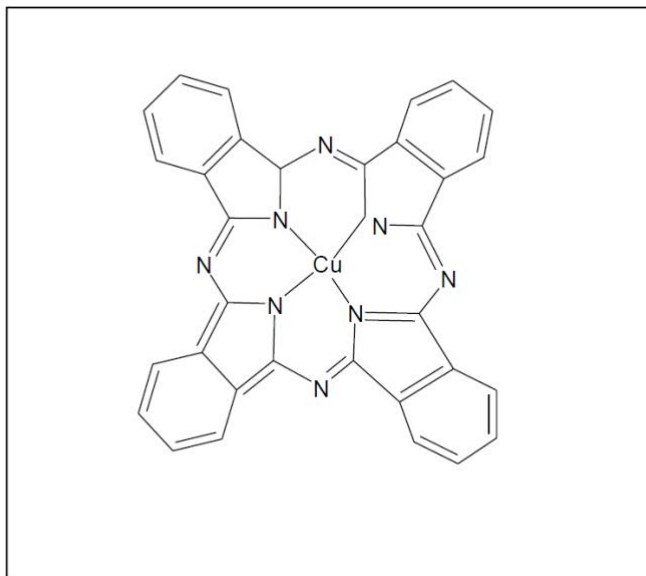
APPENDICI

Formule chimiche dei coloranti blu

Indaco e Blu Maya



Blu ftalo



Riferimenti bibliografici generali

- I. AFREMOW L.C., VANDEBERG J.T., *High resolution spectra of inorganic pigments and extenders in the mid-infrared region from 1500 to 200 cm⁻¹*. «Journal of Paint Technology», n. 38, pp. 169-202, 1966. [I,Afremow et al.1966]
- II. BACCI M., *UV-VIS-NIR, FT-IR, and FORS spectroscopies. Modern analytical methods in art and archaeology*. «Chemical analysis series», vol. 155, chapter 12, pp. 321-361, E. Ciliberto and G.Spoto (ed.), John Wiley & Sons, New York 2000. [II,Bacci 2000]
- III. DERRICK M.R., STULIK D., LANDRY J.M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles 1999. [III,Derrick et al.1999]
- IV. FARMER V.C., *The infrared spectra of minerals*. «Mineralogical Society», 1974. [IV,Farmer 1974]
- V. HARKINS T.R., HARRIS J.T., SHREVE O.D., *Identification of pigments in paint products by infrared spectroscopy*. «Analytical Chemistry», vol. 31, n. 4, pp. 541-545, 1959. [V,Harkins et al.1959]
- VI. HUNT J.M., WISHERD M.P., BONHAM L.C., *Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds*. «Analytical Chemistry», vol. 22, n. 12, pp. 1478-1497, 1950. [VI,Hunt et al.1950]
- VII. JONES G.C., JACKSON B., *Infrared transmission spectra of carbonate minerals*. Chapman & Hall, London 1993. [VII,Jones et al.1993]
- VIII. MCCAWLEY J.C., *Diamond cell infrared spectroscopy in the analysis of paints and pigments*. ICOM Committee for Conservation 4 th Triennial Meeting, pp. 75/4/5(1-12), Venezia 1975. [VIII,McCawley 1975]
- IX. MCDEVITT N.T., BAUN W.L., *Infrared absorption studies of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹)*. «Spectrochimica acta», 20, pp. 799-808, 1964. [IX,McDevitt et al.1964]
- X. MILLER F.A., WILKINS C.H., *Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions*. «Analytical Chemistry», vol. 24, n. 8, pp. 1253-1294, 1952. [X,Miller et al.1952]
- XI. NAKAMOTO K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley-Interscience, New York 1978. [XI,Nakamoto 1978]
- XII. NEWMAN R., *Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials*. «JAIC», vol. 19, n. 1, art. 6, pp. 42-62, 1980. [XII,Newman 1980]
- XIII. NYQUIST R.A., KAGEL R.O., *Infrared spectra of inorganic compounds*. Academic Press, New York 1971. [XIII,Nyquist et al.1971]
- XIV. SILVA C.E., SILVA L.P., EDWARDS H.G.M., DE OLIVEIRA C., *Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments*. «Anal Bioanal Chem.», 386, pp. 2183-2191, 2006. [XIV,Silva et al.2006]
- XV. SOCRATES G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, 1994. [XV,Socrates 1994]

- XVI. VAHUR S., KNUUTINEN U., LEITO I., *ATR-FT-IR spectroscopy in the region 500-230 cm⁻¹ for identification of inorganic red pigments*. «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy», 73, pp. 764-771, 2009. [XVI, Vahur et al. 2009]
- XVII. VAHUR S., TEEARU A., LEITO I., *ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550 -230 cm⁻¹ for identification of inorganic pigments*. «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy», 75, pp. 1061-1072, 2010. [XVII, Vahur et al. 2010]
- XVIII. VAHUR S., *Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments*. Tesi, Institute of Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Tartu, Estonia 2010. [XVIII, Vahur 2010]
- XIX. VON ADERKAS E.L., BARSAN M.M., GILSON D.F.R., BUTLER I. S., *Application of photoacoustic infrared spectroscopy in the forensic analysis of artists' inorganic pigments*. «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy», 77, pp. 954-959, 2010. [XIX, Von Aderkas et al. 2010]
- XX. WHITE W.B., Roy R., *Infrared spectra-crystal structure correlations: I. Comparisons of simple polymorphic minerals*. «The American Mineralogist», 49, pp. 1670-1687, 1964. [XX, White et al. 1964]
- XXI. <http://cameo.mfa.org/> (ultimo accesso novembre 2014).
(Museum of Fine Arts, Boston)
- XXII. <http://www.irug.org/> (ultimo accesso luglio 2015).
(Infrared of Raman Users Group)
- XXIII. http://sdfs.riodb.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (ultimo accesso agosto 2015).
(Spectral database for organics compounds SDBS)
- XXIV. <http://www.ehu.es/udps/database/database1.html>
(ultimo accesso febbraio 2015).
(e-VISART Database. University of the Basque Country)
- XXV. http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/ (ultimo accesso dicembre 2015).
(Institute of Chemistry, University of Tartu, Estonia)
- XXVI. <http://www.chim.unifi.it> (ultimo accesso aprile 2013).
http://petrina.sm.chim.unifi.it/~castel/raman/pigmenti_ir.pdf
(Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Firenze)
- XXVII. <http://goya.fmc.cie.uva.es/> (ultimo accesso agosto 2015).
(Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid)
- XXVIII. <http://rruff.info/> (ultimo accesso settembre 2014)
(University of Arizona)
- XXIX. Laboratorio Scientifico del OPD
-

Abbreviazioni

str. *stretching*, stiramento

bend. *bending*, piegamento o deformazione

v_{as} / v_3 stretching asimmetrico

v_s / v_1 stretching simmetrico

δ *scissoring*, sforbiciata

ρ *rocking*, oscillazione

τ *twisting*, distorsione

ω *wagging*, scuotimento

s ***strong***, forte

m *medium*, medio

w *weak*, debole

(v) variabile

(sh) *sharp*, aguzzo

(br) *broad*, largo

(d) *doublet*, doppietto

(M) multipli

Ar aromatico

Ringraziamenti

Ringrazio il dott. Mauro Bacci e il dott. Giancarlo Lanterna per la sua sempre gentilissima disponibilità. Inoltre vorrei ringraziare l'OPD, per le cortesie ricevute e permettermi includere nel testo gli spettri infrarossi appartenenti al Laboratorio Scientifico dell'OPD.

Un ringraziamento particolare va rivolto al dott. Mauro Matteini per i suoi saggi consigli e l'incoraggiamento che sempre mi ha mostrato.

Per ultimo, un sentito grazie al dott. Marcello Piccolo per la sua gentilezza, disponibilità e cari suggerimenti.