



## Relazione sulle analisi effettuate e interpretazione degli spettri dei leganti naturali de “I COLORI DELLA TERRA”

Sono stati ricevuti tre campioni di materiale resinoso dalla Ditta “I COLORI DELLA TERRA” di Bologna di seguito denominati Legante 1, Legante 2 e Legante 3.

I tre campioni impiegati nell'industria delle pitture e delle vernici sono costituiti da leganti polimerici a base di acidi bicarbossilici naturali e di alcoli polifunzionali naturali (glicerina) modificati per esterificazione con olii siccativi di origine naturale.

La Ditta ha fornito la seguente descrizione dei campioni:

### Legante 1

Cottura di olio di legno (Tung) / olio di lino misto con colofonia solubilizzata al 80% in peso in limonene.

Viscosità: 2500-5000 mPas

Acidità:  $\leq 15$  mg KOH/grammo

Colore:  $\leq 20$  mg Iodio/100ml

Peso spec. 1,100 g/cm<sup>3</sup>

### Legante 2

Resina alchidica a base di acidi grassi naturali e di acidi carbossilici bifunzionali naturali.

Contenuto di olio di lino: 56% in peso.

Viscosità: 3000-5000 mPas

Acidità:  $\leq 30$  mg KOH/grammo

Colore:  $\leq 20$  mg Iodio/100ml

Peso spec. 1,100 g/cm<sup>3</sup>

### Legante 3

Stessa resina alchidica di cui sopra non esterificata al 100% (forse al 90%) a base di acidi grassi naturali e di acidi carbossilici bifunzionali naturali. Solubilizzata al 70% in peso in miscela etanolo/acqua.

Contenuto di olio di soia: 45% in peso.

Viscosità: 1500-3000 mPas

Acidità: 60-75 mg KOH/grammo

Colore :  $\leq 15$  mg Iodio/100ml

Peso spec. Circa 1,000 g/cm<sup>3</sup>

La Ditta ha richiesto la determinazione qualitativa della composizione di tali resine e la certificazione dell'origine naturale dei suoi componenti.

Sui campioni ricevuti si sono inizialmente eseguite prove di solubilità per stabilire quali solventi utilizzare per le analisi richieste. Tutti i campioni risultano sufficientemente solubili in cloroformio, e in solventi clorurati in genere.

Dei Leganti 1 e 2 sono stati registrati gli spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR utilizzando uno strumento Varian operante a 300 MHz, cloroformio deuterato come solvente e tetrametilsilano come standard interno ad una temperatura di 25°C.

Gli spettri al protone dei due leganti sono tra loro molto simili (Allegati **1.a, 2.a**). Si può sempre osservare oltre al segnale a 7.25 ppm relativo al solvente deuterato utilizzato, una serie di segnali tra 0.6 e 2.8 ppm relativi a gruppi metilenici e metilici, una serie di segnali di piccola intensità intorno a 4.6-4.8 ppm relativi ai protoni metilenici e metinici legati ad un ossidrile libero attribuibile alla presenza di glicerina parzialmente esterificata, una serie di segnali a 4.0-4.4 ppm relativi ai protoni metilenici legati ad un gruppo ossidrile esterificato della glicerina e una serie di segnali da 5.0 a 6.0 ppm relativi a diversi tipi di protoni metinici vinilici coniugati o meno.

La molteplicità dei segnali presentati dai campioni in esame è imputabile alla complessità e alla moltitudine di specie chimiche presenti in tali leganti.

Considerando la descrizione dei campioni riportata in precedenza e il confronto con diversi spettri riportati in letteratura (Allegati **4.a-c**), si può osservare che i campioni de “I COLORI DELLA TERRA” contengono, nei limiti della precisione della tecnica strumentale, una serie di acidi grassi a medio o lungo olio comunemente utilizzata nell'industria delle pitture e vernici (olio di soia, di lino, di legno e colofonia) responsabile delle caratteristiche parti spettrali <sup>1</sup>H-NMR tra 0.6-3.0 ppm e tra 5.0-6.0 ppm e che sia presente la glicerina come alcool naturale trifunzionale.

Si è quindi in presenza di leganti a base alchidica a medio o lungo olio di origine vegetale e non di resine sintetiche di vario tipo come quelle acriliche, epossidiche, poliuretaniche, poliestere, amminiche e fenoliche, viniliche, clorocaucciù, siliconiche, etc.

L'assenza di segnali di protoni aromatici dai 7.2 ai 8.0 ppm permette di escludere dai componenti della resina la presenza di acidi dicarbossilici non naturali aromatici, come acido ftalico nei suoi vari isomeri (Allegato **4.d**).

L'assenza del segnale a 6.65 ppm, tipico del protone metinico del doppio legame vinilico dei derivati dell'acido fumarico, fa escludere la presenza di questo acido dicarbossilico sintetico (Allegato **4.e**).

Così come l'assenza del segnale a 6.25 ppm, tipico del protone metinico del doppio legame vinilico dei derivati dell'acido maleico, fa escludere la presenza di questo acido dicarbossilico sintetico (Allegato **4.e**).

Da questa prima analisi degli spettri al protone, si può osservare che nei campioni in esame possono essere presenti tutti i componenti naturali indicati precedentemente dalla Ditta.

Non è possibile comunque integrare le aree di questi segnali e calcolare la loro percentuale molare all'interno del legante perché gli spettri risultano troppo complessi e i segnali delle varie specie chimiche risultano sovrapposti fra loro.

Dei 2 campioni sono stati registrati anche gli spettri  $^{13}\text{C}$ -NMR utilizzando un tempo di rilassamento di 1 secondo nella sequenza di impulsi e mantenendo il campione a 25°C durante l'esperimento (Allegati **1.b**, **2.b**). In tali condizioni si evidenziano maggiormente gli atomi di carbonio aventi maggiore tempo di rilassamento come quelli quaternari e carbonilici.

Gli spettri del Legante 1 e del Legante 2 (Allegati **1.b**, **2.b**) presentano, a parte i segnali a 77.7 ppm relativi al solvente deuterato utilizzato, sostanzialmente gli stessi picchi caratteristici.

Tra 14-20 ppm	gruppi metilici
Tra 20-40 ppm	gruppi metilenici
Tra 60-70 ppm	gruppi metilenici e metinici della glicerina
Tra 120-132 ppm	gruppi metinici dei doppi legami vinilici
Tra 170-180 ppm	gruppi carbossilici

Sono comunque presenti alcuni segnali tipici che differenziano i due campioni e, considerando inoltre la descrizione dei campioni riportata in precedenza e il confronto con diversi spettri riportati in letteratura (Allegati **5.a-c**), si può osservare che i campioni de "I COLORI DELLA TERRA" contengono, nei limiti della precisione della tecnica strumentale, una serie di acidi grassi a medio o lungo olio comunemente utilizzata nell'industria delle pitture e vernici (olio di soia, di lino, di legno) responsabile delle caratteristiche parti spettrali  $^{13}\text{C}$ -NMR tra 14-40 ppm e tra 120-132 ppm e che nel Legante 1 sia presente della colofonia evidenziabile dai picchi caratteristici a 45.8 e 51.5 ppm relativi all'acido abietico (componente caratteristico della colofonia) (Allegato **5.d**).

I picchi tra 60-70 ppm sono attribuibili alla presenza di glicerina (Allegato **5.a**) come alcool naturale trifunzionale; che nel Legante 2 appare esterificata in percentuale minore che nel Legante 1.

La presenza del picco a 108.35 ppm nello spettro del Legante 1, caratteristico del carbonio metilenico vinilico del limonene (Allegato **4.a**), conferma che la resina contenuta nel Legante 1 è solubilizzata nel solvente naturale limonene.

L'assenza del segnale a 133.96 ppm, tipico del carbonio metinico del doppio legame vinilico dei derivati dell'acido fumarico, fa escludere la presenza di questo acido dicarbossilico sintetico (Allegato **4.e** e **5.e**).

L'assenza in tutti e due gli spettri del segnale intorno a 145-147 ppm, relativo al carbonio vinilico dell'acido monofunzionale crotonico, fa escludere la presenza di questo acido (Allegato **5.f**).

Dall'analisi degli spettri al carbonio congiunta a quella degli spettri al protone, si può affermare che nei campioni in esame possono essere presenti tutti i componenti naturali indicati dalla Ditta e che sicuramente non sono presenti derivati sintetici di acidi dicarbossilici aromatici (ftalati), di acido fumarico, di acido maleico e di acidi monofunzionali come il crotonico.

Dr. Daniele Caretti  
Bologna 22/07/2001