

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: ≤ 15 mg KOH/grammo
Colore: ≤ 20 mg Iodio/100ml
Peso spec. 1,100 g/cm³

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: ≤ 30 mg KOH/grammo
Colore: ≤ 20 mg Iodio/100ml
Peso spec. 1,100 g/cm³

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.

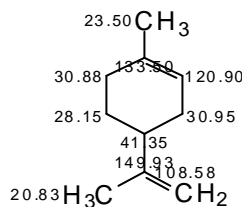
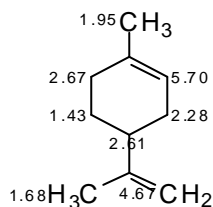
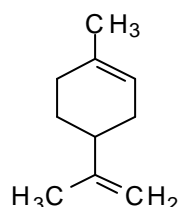
Viscosità: 1500-3000 mPas
Acidità: 60-75 mg KOH/grammo
Colore: ≤ 15 mg Iodio/100ml
Peso spec. Circa 1,000 g/cm³

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.

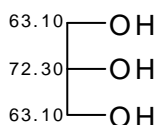
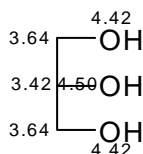
Si è poi eseguita una ricerca bibliografica allo scopo di individuare il maggior numero di informazioni possibili rispetto alla determinazione e allo studio delle resine di cui sopra, con particolare riferimento alle specifiche date dalla Ditta. Di seguito sono mostrati alcuni **precursori naturali** delle sostanze chimiche probabilmente presenti in queste resine.

Il Limonene presente come solvente nel Legante 1; la formula centrale è la simulazione di uno spettro NMR al protone, mentre quella a destra è la simulazione di uno spettro NMR al Carbonio:



Limonene

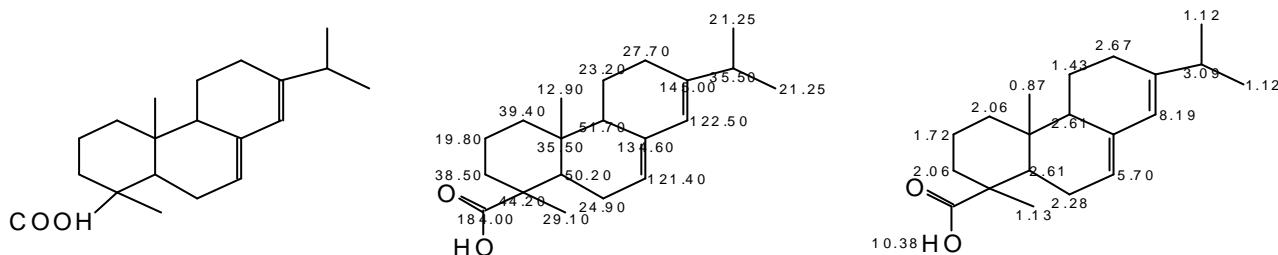
La glicerina utilizzata come sistema polialcolico per esterificare gli acidi grassi:



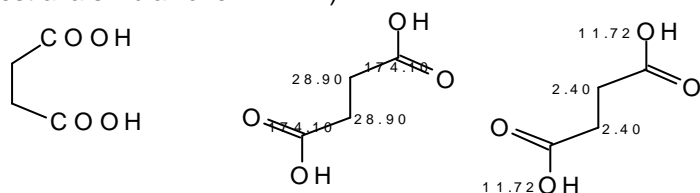
Glicerina

L'acido abietico componente principale della colofonia (residuo della distillazione della trementina dalla resina delle conifere), si può notare come esso abbia solamente un gruppo acido e sia caratterizzato dalla presenza di due doppi legami coniugati (al centro la simulazione $^{13}\text{C-NMR}$, a destra la simulazione $^1\text{H-NMR}$):

Acido abietico e derivati



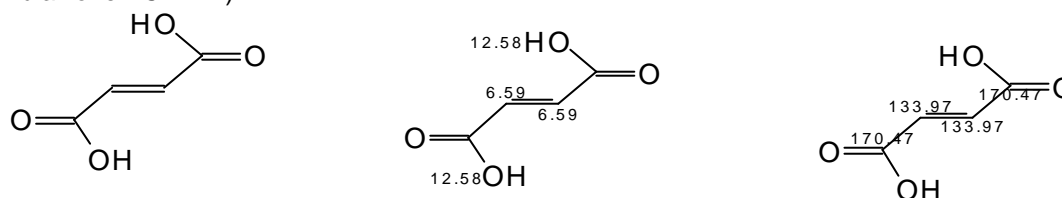
L'acido succinico utilizzato come acido bifunzionale per legare (e quindi reticolare la resina) l'alcool trifunzionale parzialmente esterificato con diversi acidi grassi coniugati (al centro la simulazione $^{13}\text{C-NMR}$, a destra la simulazione $^1\text{H-NMR}$):



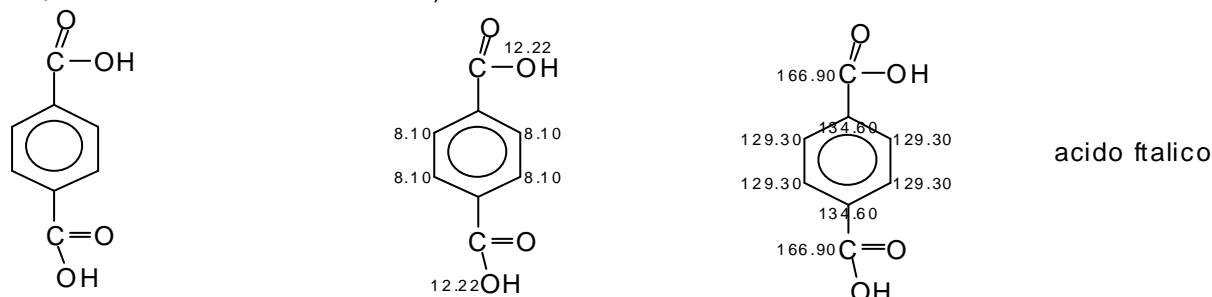
Al posto di questo acido dicarbossilico di origine naturale potrebbero essere usati altri tipi di acidi bifunzionali di origine sintetica (di cui occorre accertare l'assenza) quali l'acido maleico (forma cis) (al centro la simulazione $^1\text{H-NMR}$, a destra la simulazione $^{13}\text{C-NMR}$):



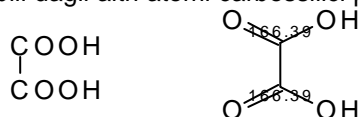
E il suo isomero configurazionale nella forma trans acido fumarico (al centro la simulazione $^1\text{H-NMR}$, a destra la simulazione $^{13}\text{C-NMR}$):



L'acido tereftalico e i suoi isomeri configurazionali sono i più usati nell'industria delle pitture e vernici, ma sono comunque composti bicarbossilici aromatici di origine sintetica e che quindi non devono essere presenti nelle resine de "I Colori della Terra". Sotto è riportato il più comune acido tereftalico (al centro la simulazione $^1\text{H-NMR}$, a destra la simulazione $^{13}\text{C-NMR}$):

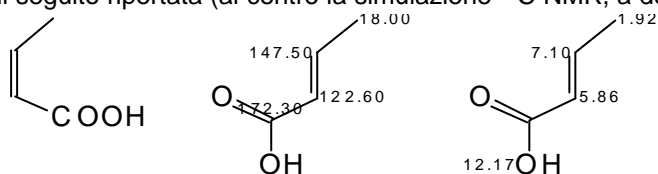


Inoltre come acidi bicarbossilici naturali potrebbero essere usati l'acido ossalico (impossibile da determinare con tecniche spettroscopiche comuni) data l'assenza di protoni e la sola presenza di atomi carbossilici quaternari poco discriminabili dagli altri atomi carbossilici presenti nelle resine mediante $^{13}\text{C-NMR}$:



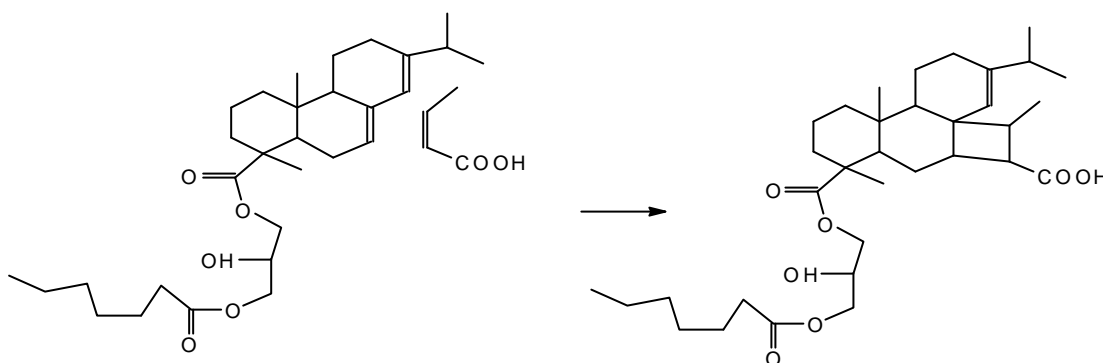
Oppure altri acidi saturi bicarbossilici naturali come il glutarico o l'adipico, che però sono troppo costosi per essere utilizzati nell'industria delle pitture e vernici.

Altro acido monocarbossilico che potrebbe essere usato in questo tipo di resine è l'acido crotonico, avente struttura di seguito riportata (al centro la simulazione ^{13}C -NMR, a destra la simulazione ^1H -NMR):



Questo particolare composto ha la caratteristica (come l'acido abietico, l'acido oleico, linolenico, linoleico, elaostearico, etc) di avere, oltre alla funzionalità acida che gli permette di esterificare la glicerina, un doppio legame che permette la reazione di reticolazione ossidativa in aria e la cicloaddizione Diels-Alders con altri doppi legami (ulteriore reticolazione) e che porta alla formazione di derivati, come sotto riportato, per la cicloaddizione dell'acido crotonico ad una funzionalità vinilica dell'acido abietico esterificato ad una glicerina parzialmente esterificata con un ipotetico acido grasso:

Esempio di cicloaddizione di Diels-Alders



La reazione appena citata, considerando la molteplicità dei composti chimici presenti in queste resine (chiamando n il loro numero) e che diversi di questi possono reagire in questo modo combinandosi fra loro dando luogo a 2^n prodotti diversi, complica di molto l'interpretazione dei dati NMR.

Gli olii naturali comunemente utilizzati nel campo delle pitture e vernici si dividono in tre classi chimiche diverse:

- olii saturi
- olii insaturi
- olii insaturi coniugati

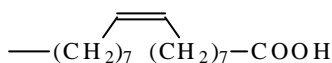
Gli olii saturi sono comunemente i seguenti:



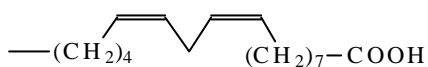
Gli acidi insaturi coniugati (perché hanno due o più doppi legami vinilici coniugati fra loro) e quindi molto reattivi, come l'acido abietico precedentemente riportato e l'acido Elaostearico (qua sotto), conferiscono alle resine una maggiore siccatività:



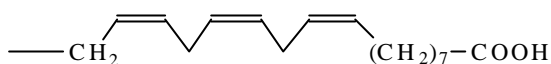
Gli olii insaturi sono comunemente quelli qua sotto riportati (caratterizzati dall'avere tutti 18 atomi di carbonio):



Acido Oleico



Acido Linoleico

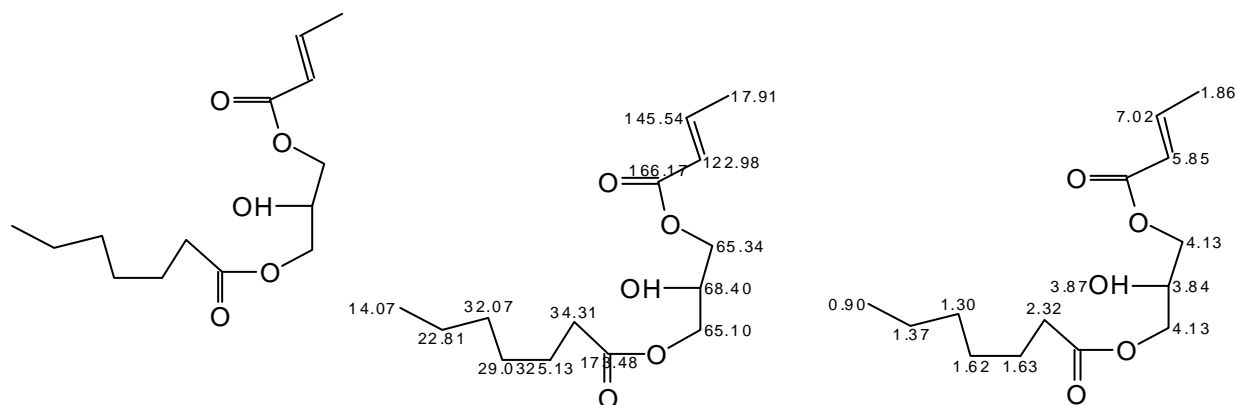


Acido Linolenico

Per comprendere la complessità dei sistemi in corso di studio si riporta in tabella la composizione percentuale in peso dei più comuni olii naturali presenti in commercio per l'utilizzo nell'industria delle pitture e vernici; si può facilmente osservare come i vari tipi di olio siano una miscela degli acidi sopracitati (tutti con caratteristiche spettroscopiche molto simili e quindi di difficile identificazione spettroscopica dopo il processo di cottura o di esterificazione con glicerina):

Olio commerciale	Siccatività	Acidi saturi	Acido oleico	Acido linoleico	Acido linolenico	Acidi coniugati
Olio di Lino	Molto	10	22	20	48	0
Colofonia	Molto	6	7	4	3	80
Olio di legno	Medio	3	31	38	5	13
Olio di soia	Medio	15	25	55	5	0
Olio di ricino	Poco	3	90	7	0	0
Olio di ricino (disidratato)	Medio	2	10	48	2	28
Olio di cocco	Non siccativo	90	7	3	0	0
Olio di balena	Non siccativo	92	6	2	0	0

Inoltre i segnali dei vari prodotti possono risultare sovrapposti fra loro rendendo ancora più complessi i dati spettroscopici ricavabili. Per fare alcuni esempi, scelti a caso tra la moltitudine di derivati possibili, si riporta il composto qua sotto, derivante dalla esterificazione parziale della glicerina con acido crotonico e con un ipotetico acido saturo a 7 atomi di carbonio (al centro la simulazione $^{13}\text{C-NMR}$, a destra la simulazione $^1\text{H-NMR}$):



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, come precedentemente descritto dalle varie simulazioni eseguite e dagli spettri riportati in letteratura in allegato.

Dei 2 campioni sono stati registrati anche gli spettri ^{13}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**, **3.b**). In tali condizioni si evidenziano maggiormente gli atomi di carbonio aventi maggiore tempo di rilassamento come quelli quaternari e carbonilici.

Per potere attribuire con maggiore certezza i picchi, è stato registrato uno spettro DEPT per ogni campione (Allegati **1.c**, **2.c**, **3.c**). Utilizzando questa sequenza di impulsi si ottiene uno spettro in cui i carboni legati ad un atomo di idrogeno e quelli legati a tre atomi di idrogeno danno un segnale negativo, mentre i carboni legati a due atomi di idrogeno danno un segnale positivo ed i carboni quaternari si annullano.

Sulla base di questi spettri, dei dati riportati in letteratura e dei dati desunti dall'analisi degli spettri al protone, è stato possibile attribuire lo spettro al carbonio dei campioni in esame.

Gli spettri del Legante 1, del Legante 2 e del Legante 3 (Allegati **1.b**, **2.b**, **3.b**) presentano, a parte i segnali a 77.7 ppm relativi al solvente deuterato utilizzato, sostanzialmente gli stessi picchi caratteristici.

Inoltre nello spettro **3.b** relativo al Legante 3 si possono facilmente individuare i segnali a 18.8 ppm e 58.8 ppm dell'etanolo, solvente organico naturale utilizzato.

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}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 molteplicità dei segnali in questa zona spettrale presenti nello spettro del Legante 3 (Allegato **3.b**) indica chiaramente (come già osservato dall'analisi ^1H -NMR) che questo legante presenti una percentuale molto alta di glicerina non esterificata al 100%.

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 del acido fumarico, fa escludere la presenza di questo acido dicarbossilico sintetico (Allegato **4.e** e **5.e**).

L'assenza in tutti e tre gli spettri al carbonio 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 (riportati in dettaglio nella prima parte di questa relazione) 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.

Si può quindi affermare che i Leganti analizzati, utilizzati per la formulazioni di vernici dalla Ditta "I Colori della Terra", sono costituiti da sostanze naturali e non presentano traccia delle comuni sostanze sintetiche utilizzabili per queste applicazioni.

Misure effettuate sui Campioni esaminati

ID Sintesi	^1H -NMR	^{13}C -NMR	DEPT
Legante 1	1	1	1
Legante 2	1	1	1
Legante 3	1	1	1

Dr. Loris Giorgini
Bologna 24/07/2001