

Dai minerali ai pigmenti alle pitture, un cammino tra Scienza e Arte

Prof. Daniele Mazza

Conferenza tenuta il 14 marzo in Luserna San Giovanni (TO) presso la 'Saletta d'Arte'

1 - INTRODUZIONE

Sia i pigmenti che i coloranti vengono correntemente utilizzati per conferire un colore caratteristico ad ogni tipo di sostanza, solida o liquida. L'essenziale differenza tra i due è che mentre i coloranti si disperdono a livello molecolare, essendo solubili nel mezzo in cui si trovano (substrato), i pigmenti sono insolubili e quindi si disperdono come particelle. I coloranti di solito offrono effetti cromatici più intensi, ma sono meno stabili all'irraggiamento (soprattutto UV) e quindi meno permanenti nel tempo.

Oggigiorno l'industria utilizza svariati tipologie di pigmenti, colorati, incolore, talvolta fluorescenti o fosforescenti, con la caratteristica di essere tutti insolubili e inerti chimicamente rispetto al mezzo disperdente nel quale sono incorporati (ad es. il solvente di una vernice). Il loro aspetto cromatico deriva da un'assorbimento selettivo della luce incidente e/o dalla dispersione della medesima.

La luce visibile è composta da un continuo di radiazioni con lunghezza d'onda tra 0,3 e 0,7 micron. Il nostro occhio percepisce le varie lunghezze d'onda secondo un sistema di analisi tricromica.

2 - FABBRICAZIONE DEI PIGMENTI

Attualmente la maggior parte dei pigmenti viene prodotta per trasformazione chimica di opportuni minerali contenenti il principio attivo, cioè lo ione metallico apporto di colore (cromoforo). Ma non è infrequente che il minerale di partenza venga semplicemente macinato e vagliato per ottenere la corretta granulometria. Questo avviene spesso per i pigmenti bianchi come la baritina (Barite, solfato di bario) o più in generale per le cariche inorganiche o filler, spessissimo usati in vernici, prodotti plastici e quant'altro.

I più rilevanti processi produttivi attuali possono essere così riassunti :

- 1) Macinazione e sedimentazione. E' il metodo più comune usato per le 'terre' ed altri pigmenti naturali. La macinazione può essere effettuata a secco o ad umido (aggiungendo quantità controllate di acqua all'impasto) di solito in mulini a palle.
- 2) Precipitazione. Si tratta di un'operazione tipica della chimica inorganica. Un sale solubile

dello ione cromoforo viene disciolto in acqua (a freddo o per riscaldamento a caldo). Quando la soluzione è omogenea viene gradualmente additivato un reagente chimico che formi un sale (o comunque un composto) di natura insolubile in acqua con il suddetto ione. Per azione della gravità (o in taluni casi per centrifugazione) le fini particelle ottenute vengono sedimentate. Questo metodo, attraverso il controllo dei parametri di processo, permette di ottenere granulometrie anche molto fini (attorno al micron) ed omogenee . E' il metodo più comune usato per i pigmenti inorganici sintetici, come litopone, giallo cromo, blu di Prussia ecc. , seguito di norma da svariati lavaggi ed una essiccazione finale a bassa temperatura (100 - 200 °C) anche in presenza di pressione ridotta per velocizzare l'operazione.

- 3) Calcinazione. Molti pigmenti vengono trasformati nella loro forma di impiego mediante riscaldamento ad alte temperature (800 – 1000 °C). In questo processo si elimina l'acqua di cristallizzazione, talvolta si fa assumere al pigmento al forma cristallografica desiderata, in caso di polimorfismo). Esempi sono gli ossidi di ferro rossi, il blu oltremare, il biossido di titanio. Il termine calcinazione fa riferimento al trattamento termico del calcare per ottenere appunto la calce alle stesse temperature prima accennate.
- 4) Sublimazione ed ossidazione. Alcuni elementi, come il piombo, lo zinco o l'antimonio, possiedono allo stato liquido tendenza non trascurabile all'ossidazione. Una volta fusi vengono ulteriormente riscaldati ed i vapori vengono posti a contatto con l'ossigeno. L'ossidazione in fase gassosa produce particelle molto fini.
- 5) Attacco chimico su metalli. In genere un attacco acido che produce un sale insolubile, che quindi si distacca dalla superficie del metallo come polvere fine, poi essiccata.

In molti casi per la produzione dei pigmenti si usano combinazioni di due o più dei processi indicati. In particolare la combinazione precipitazione – calcinazione è quella più comune.

Per la produzione su larga scala si usano i macchinari tradizionali dell'industria chimica (mulini a palle, filtri, vagli, disintegratori ad alta frequenza). Attualmente si adotta spesso la micronizzazione dei pigmenti, che permette di ottenere pigmenti in forma molto più finemente suddivisa del normale. Questo aumenta il potere coprente della polvere e nel caso di pitture la dispersione nel legante.

La tecnica consiste nell'utilizzare vapore acqueo surriscaldato a 300°C con velocità di contatto con la polvere, a livello supersonico. Gli agglomerati di pigmento raggiungono così velocità supersoniche e negli urti che si verificano, si scindono in particelle primarie, con spigoli smussati.

All'uscita della camera , un ciclone preleva solo le particelle delle dimensioni volute, mentre tutte le altre rimangono nel micronizzatore sino a raggiungerle

In questo contesto affronteremo la preparazione del pigmento (bianco o colorato) partendo dal minerale. Fino all'inizio del 1800, i progressi della chimica non erano tali da permettere operazioni o trattamenti sofisticati; spesso l'unica operazione era la macinazione del minerale o la sua ricottura a temperature non superiori a 1000°C.

Oggi i progressi tecnologici ci permettono svariate reazioni chimiche sul minerale di partenza,

talora fino ad ottenere l'elemento cromoforo allo stato di metallo (numero di ossidazione = 0). Operazione nota in chimica con il termine di 'riduzione'. A questa seguono altri trattamenti, ad esempio di ossidazione, fino ad ottenere la polvere nella granulometria desiderata.

3 – SUDDIVISIONE DEI PIGMENTI IN BASE AL COLORE

Volendo suddividere i pigmenti inorganici in base al loro colore, è importante sottolineare quanto sopra, in quanto il minerale di partenza potrebbe non essere isocromatico ad addirittura essere incolore.

Esistono anche altri tipi di classificazione dei pigmenti inorganici, ad esempio in base alla loro struttura cristallografica, alla relativa classe di simmetria, oppure seguendo la suddivisione chimica in base all'anione costituivo in ossidi, solfuri, solfati...

La nostra suddivisione sarà quindi in

- 1) **Pigmenti bianchi** esempi : ossido di antimonio, piombo carbonato basico, biossido di titanio..
- 2) **Pigmenti inerti (o cariche)** esempi : solfato di bario, carbonato di calcio (naturale o precipitato), gesso, talco, altri silicati..
- 3) **Pigmenti neri** esempi : neri di carbonio, ossidi di ferro neri..
- 4) **Pigmenti blu** esempi : blu cobalto, blu oltremare blu di Prussia..
- 5) **Pigmenti verdi** esempi : fosfato di cromo ossido di cromo, ossido di cromo idrato, verde cromo, verde di Schweinfurt..
- 6) **Pigmenti bruni** esempi : ocra, terra di Siena, ferro ossido bruno..
- 7) **Pigmenti gialli** esempi : giallo cadmio, giallo cromo, nichel titanato, stronzio cromato..
- 8) **Pigmenti arancio** esempi : arancio cadmio, arancio cromo, ossido di antimonio, piombo carbonato basico, biossido di titanio..
- 9) **Pigmenti rossi** esempi : minio di alluminio, rosso cadmio, rosso cromo, minio di piombo..
- 10) **Pigmenti metallici** esempi : bronzo, rame, zinco..

4 - PIGMENTI BIANCHI

4.1 BIACCA DI PIOMBO (Piombo carbonato basico) $2\text{Pb}(\text{CO}_3) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

È uno dei più antichi pigmenti bianchi, essendo conosciuto già in era precristiana. In natura il minerale prende il nome di cerussite, ma esso è la forma neutra del carbonato, che si può alterare originando poi il carbonato basico.

Oggi è ottenuto solo per via sintetica. Il procedimento più comune ed antico, detto anche olandese, consisteva nell'appendere piccole piastre di piombo in caldaie contenenti acido acetico nelle quali si facevano effluire gas di fermentazione, quindi ricchi di CO_2 . Ricordiamo che la metallurgia del piombo è antichissima, già nell'antica Roma si sapeva come ottenere il piombo metallico dalla galena (PbS , solfuro di piombo) per arrostitimento all'aria a temperature di $500^\circ - 600^\circ\text{C}$.

Il pigmento bianco formatosi alla superficie veniva raschiato ad intervalli, lavato ed essiccato.

Il processo a camere (o tedesco) rappresenta la versione moderna ed industrializzata del processo olandese; piombo in sottili striscie viene lambito da gas di CO_2 e acido acetico in quantità controllata. Esiste anche un processo che sfrutta la bassa temperatura di fusione del piombo (327°C). Esso viene liquefatto e quindi spruzzato in forma di minutissime goccioline (in gergo :atomizzato) in una corrente calda di CO_2 e acido acetico. La reazione è molto rapida e arriva velocemente a completarsi.

Il carbonato basico di piombo (o biacca di piombo) è stato sino a 150 anni fa il pigmento bianco per eccellenza. Di natura fortemente alcalina, reagisce rapidamente con gli acidi liberi degli oli e delle resine presenti nelle vernici formando saponi di piombo utili a rinforzare il film di pittura ed a catalizzare l'essiccazione degli olii siccativi.

Presenta l'inconveniente di solubilizzare ioni piombo bivalente (Pb^{++}) in ambiente acido, quindi se ingerito si trasforma in questo modo nei succhi gastrici può essere facilmente assimilato. Il suo impiego è ora fortemente limitato da quasi tutti i paesi industrializzati.

Un secondo inconveniente nelle atmosfere odierne nelle città inquinate sono presenti seppur minime tracce di H_2S (gas) ovvero idrogeno solforato. Esso reagisce rapidamente con il piombo formando il relativo solfuro (PbS) di color nero

4.2 PIOMBO SOLFATO BASICO

È un pigmento bianco, chimicamente più stabile della biacca di piombo, la cui produzione venne iniziata negli USA intorno al 1870. La sua produzione nel processo « a fumi » utilizza galena (minerale a base di solfuro di piombo) che, vaporizzata in appositi forni, viene ossidata con aria a solfato. Più recentemente è stato introdotto il metodo di precipitazione con acido solforico da sospensioni acquose di piombo metallico o litargirio finemente suddivisi.

Dato che le materie prime di partenza contengono zinco, il pigmento è sempre accompagnato

da ossido di zinco. Nelle specifiche inglesi ed americane il contenuto in ossido di zinco è limitato al 5% massimo.

Essendo chimicamente più stabile della biacca di piombo è anche ritenuto meno tossico.

4.3 ZINCO OSSIDO - BIANCO ZINCO

L'ossido di zinco, o bianco zinco, è stato il pigmento bianco che soppiantando la biacca di piombo verso la metà del secolo scorso, ha avuto il maggiore impiego nei successivi cento anni, sino alla definitiva affermazione del biossido di titanio.

È un prodotto sintetico, per il quale sono stati messi a punto due procedimenti principali di fabbricazione.

Entrambi si basano sulla ossidazione dello zinco in fase vapore con ossigeno atmosferico. Nel processo « indiretto » o francese, usualmente utilizzato in Europa, la materia prima è zinco metallico già separato dai minerali di partenza con i metodi convenzionali.

Il processo diretto, o americano, utilizza i minerali di zinco (franklinite, willemite, zincite) insieme ad un forte riducente, quale il carbone, per ottenere i vapori di zinco da sottoporre alla ossidazione. In entrambi i processi, la rapidità di raffreddamento dei fumi dell'ossido di zinco gioca un ruolo molto importante: da un rapido raffreddamento hanno origine particelle nodulari, o sferiche (del diametro di 0,2 = 0,4 micron), mentre un raffreddamento più lento favorisce la formazione di particelle aciculari, la cui sezione presenta un diametro di 0,2 micron, ma una lunghezza sino a 5 = micron.

Tra le impurezze, importante è il contenuto di piombo, che non deve superare lo 0,05%. Anche l'ossido di zinco reagisce con i leganti contenenti gruppi acidi liberi a formare saponi di zinco. A questi ultimi, insieme alla struttura aciculare delle particelle, quando sia presente, è attribuito l'effetto rinforzante del bianco zinco sui film di pittura, che è talvolta eccessivo tanto da portare a screpolature o spaccature.

Tra i vantaggi dell'uso del bianco zinco vi è una azione antimuffa delle pitture che lo contengono, un potere di assorbimento nell'ultravioletto superiore a quello dei più comuni pigmenti bianchi ed una ridotta tendenza all'ingiallimento in leganti più ricchi in acido linolenico.

Una proprietà specifica del bianco zinco, in particolare dei tipi ad alto assorbimento d'olio, è quella di annullare le permeabilità all'idrogeno solforato dei film di vernice protettiva applicati all'interno di scatole in banda stagnata per conserve alimentari.

L'idrogeno solforato prodotto dalla decomposizione termica delle solfoproteine presenti in molti alimenti viene bloccato, dall'ossido di zinco, con un meccanismo tuttora non chiarito completamente, prima di giungere in contatto con la banda stagnata ove darebbe luogo a vistosi annerimenti, detti mazzature.

L'ossido di zinco è messo in commercio in diverse qualità contrassegnate da un sigillo colorato (verde, rosso, bianco, ecc.) che però, non essendo rispondenti a precise specifiche, non rappresentano che classificazioni indicative.

Oltre che nelle pitture, l'ossido di zinco è largamente usato anche nell'industria della gomma, del linoleum, delle materie plastiche, della carta e farmaceutica.

4.4 OSSIDO DI ZINCO PIOMBOSO.

Da minerali di zinco contenenti quantità sensibili di piombo, mediante un procedimento « diretto » (americano) si ottiene un pigmento misto di ossido di zinco e solfato basico di piombo, comunemente denominato ossido di zinco piomboso. A seconda del contenuto in solfato basico di piombo, si distingue in tre tipi: con il 15%, con il 25% e con il 35% di solfato basico di piombo.

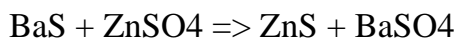
La principale ragione per la produzione di questi tipi è la relativa economicità delle materie prime. Inoltre, il contenuto in solfato basico di piombo può esercitare una influenza positiva nel ridurre la eccessiva durezza dei film pigmentati con ossido di zinco puro.

4.5 ZINCO SOLFURO - LITOPONE

Si riunisce la descrizione dei due pigmenti, essendo essi molto strettamente legati l'uno all'altro.

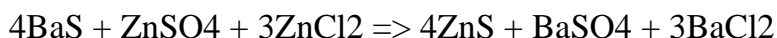
Il solfuro di zinco, ZnS, ottenuto per precipitazione da soluzioni di sali di zinco con solfuri alcalini, pur presentando un alto indice di rifrazione e quindi un forte potere coprente, per la sua sensibilità alla luce (che ne causa l'annerimento per separazione di zinco metallico finemente suddiviso) non trova più un largo impiego quale pigmento per pitture.

Molto più interessanti sono i pigmenti bianchi, noti sotto il nome di litopone, consistenti di zinco solfuro e bario solfato coprecipitati. Soluzioni di bario solfuro e zinco solfuro vengono fatte reagire tra loro secondo la reazione di doppio scambio:



che porta ad un coprecipitato contenente circa il 30% di zinco solfuro.

Tipi di litopone a maggiore contenuto in solfuro di zinco possono essere ottenuti aggiungendo cloruro di zinco alle soluzioni di partenza di cui sopra secondo la reazione:



nella cui miscela precipitata lo zinco solfuro è presente nella misura del 60% circa.

Le impurezze di ferro e cadmio, che danno solfuri insolubili colorati, debbono essere assenti.

Il pigmento precipitato è quindi filtrato, lavato e calcinato in assenza d'aria per evitare

l'ossidazione del solfuro di zinco a solfato. Durante la calcinazione le particelle si accrescono di misura sino a circa 2,4 e contemporaneamente vi è un passaggio di forma cristallina del ZnS, dal sistema cubico (blenda o sfalerite) a quello esagonale (wurtzite).

Appena raggiunte queste caratteristiche, ottimali dal punto di vista del potere coprente, il pigmento viene raffreddato di colpo versandolo in acqua fredda leggermente acidulata e finalmente essiccato.

Come il solfuro di zinco, anche il litopone è un pigmento sensibile alla luce, tanto che il suo impiego è sempre piuttosto limitato nelle pitture a finire di buona qualità, mentre è molto diffuso nelle pitture di fondo. Tuttavia, calcinando il pigmento in presenza di tracce di sali di cobalto, che alterano il reticolo cristallino, si sono potuti ottenere litoponi molto più stabili alla luce. Il litopone è neutro e quindi non dà luogo a fenomeni di addensamento o gelificazione come gli altri pigmenti basici sinora esaminati.

Il litopone è messo in commercio nelle seguenti qualità: litopone, sigillo rosso: ZnS 30%, BaSO₄ 70% ,litopone, sigillo verde: ZnS 40%, BaSO₄ 60%; litopone, sigillo argento: ZnS 60%, BaSO₄ 40%; oltre ad un tipo cosiddetto « titanato » contenente ZnS 60%, BaSO₄ 25% e TiO₂ 15% per aumentarne il potere coprente.

4.6 ANTIMONIO OSSIDO (Sb₂O₃)

Ottenuto per via sintetica, è un pigmento che ha avuto un momento di grande favore, grazie alla sua eccezionale resistenza allo sfarinamento. In effetti veniva usato da solo o, più spesso, in miscela con i primi tipi di biossido di titanio, proprio per correggerne la tendenza allo sfarinamento. La grande diffusione assunta dai tipi antisfarinanti di biossido di titanio ne ha ridimensionato l'impiego. L'ossido di antimonio sopravvive a tutt'oggi grazie all'altra sua qualità specifica: quella di ritardare la propagazione della fiamma. Nelle pitture cosiddette « ininfiammabili » non è rara l'associazione dell'ossido d'antimonio con leganti a loro volta ininfiammabili come il caucciù clorurato.

Indipendentemente da tutte le altre caratteristiche, l'ossido di antimonio è uno dei pigmenti più bianchi esistenti, dato che riflette la luce lungo tutto lo spettro del visibile senza assorbimenti selettivi. Purtroppo, il suo alto costo ne rende l'impiego antieconomico.

4.7 TITANIO BIOSSIDO (TiO₂)

È il pigmento bianco oggi di maggiore uso in tutto il mondo, grazie alla sua grande purezza di tinta ed al suo alto potere coprente. Le caratteristiche di eccellente pigmento bianco del biossido di titanio sono note dal principio del secolo; purtroppo, le difficoltà di produzione ne fecero ritardare l'apparizione come prodotto commerciale sino intorno al 1930; e la scarsità degli impianti a soddisfare la domanda crescente ne mantenne il costo elevato sino intorno al 1960.

La produzione del biossido di titanio è comunque in forte espansione, così come è molto attiva la ricerca per la messa a punto di tipi con caratteristiche pigmentarie sempre migliori.

Il biossido di titanio cristallizza secondo tre forme differenti, di cui solo due, l'anatasio ed il rutilo, entrambe appartenenti al sistema tetragonale, hanno importanza come pigmenti. Queste due forme si differenziano sostanzialmente per le dimensioni cristallografiche; il rutilo essendo quello a dimensioni inferiori, ossia offrendo una struttura più compatta, più rifrangente e, in definitiva, più coprente.

La produzione del tipo rutilo si è dimostrata più difficile di quella dell'anatasio, anche se il rutilo è la forma più stabile delle due. Per facilitare la cristallizzazione come rutilo si usa aggiungere dei germi di cristallizzazione nella fase immediatamente precedente la calcinazione.

A proposito del contenuto in biossido di titanio delle due forme del pigmento è necessario osservare che tutti i tipi commerciali subiscono un post-trattamento con sali inorganici diversi, di cui si vedrà in seguito il dettaglio, e la cui tecnologia sono tuttora in pieno sviluppo. Non vi sarà quindi da meravigliarsi se nel futuro le percentuali di biossido di titanio tenderanno ulteriormente a diminuire a favore di additivi vari, capaci però di migliorarne in parte o in tutto le qualità pigmentarie.

In generale si può affermare che il biossido di titanio rutilo, nei confronti con l'anatasio, presenta i seguenti vantaggi: maggiore potere coprente e minore tendenza allo sfarinamento. Tuttavia l'anatasio presenta una riflessione della luce più costante sotto tutta la lunghezza d'onda di quella del rutilo, che invece assorbe maggiormente nella regione del blu, tanto da apparire, in partenza, più giallastro.

I metodi di post-trattamento oggi in uso hanno però consentito di produrre biossido di titanio rutilo praticamente uguale all'anatasio dal punto di vista del colore iniziale. Il post-trattamento di entrambi i tipi di biossido di titanio ha due obiettivi principali: miglioramento della resistenza allo sfarinamento e miglioramento delle caratteristiche di dispersione del pigmento nei diversi leganti. Il primo viene ottenuto mediante aggiunta separata o contemporanea di ossidi di alluminio, silicio, zinco ed antimonio, normalmente prima della calcinazione. Tali aggiunte, come si è visto, possono raggiungere il 5 - 6% in peso del pigmento, ossia livelli tali da giustificare l'ipotesi di un « rivestimento » del biossido di titanio da parte degli additivi stessi.

La facilità di dispersione viene invece ottenuta mediante aggiunta di agenti bagnanti diversi.

Il biossido di titanio è un pigmento che presenta una grande inerzia chimica, attaccato solo dall'acido solforico concentrato o da alcali fusi. Si presta quindi ottimamente per la produzione di pitture protettive per atmosfere industriali, marine, all'esterno come all'interno.

Oltre che per la produzione di pitture ed inchiostri da stampa, il biossido di titanio trova largo impiego nell'industria delle materie plastiche, della gomma, della carta, della ceramica e metallurgica in genere.

4.8 CALCIO PIOMBATO (2CaO . PbO₂)

Questo pigmento viene inserito tra i pigmenti bianchi per il suo colore in massa, che va dal bianco al crema chiaro a seconda della sua purezza. Tuttavia non è mai stato impiegato come pigmento bianco, data la sua scarsa coprenza, mentre ha invece trovato un notevole impiego quale pigmento anticorrosivo, particolarmente nei riguardi del ferro zincato. Viene prodotto da miscele di calce e litargirio per calcinazione.

Il prodotto commerciale contiene circa il 65% di PbO contro il 68% teorico; ha una densità di 5,7 ed un assorbimento d'olio di 1 g circa.

Come pigmento anticorrosivo il suo scarso potere coprente rappresenta un pregio, in quanto consente la produzione di pitture anticorrosive anche di tinta chiara o, nel caso di tinte forti, molto pure. Inoltre il piombato di calcio facilita l'aderenza delle pitture che lo contengono all'acciaio zincato.

5 PIGMENTI INERTI O CARICHE O FILLER

Sono così definiti i pigmenti che, a causa del loro basso indice di rifrazione, presentano scarso o nullo potere coprente. Di conseguenza non vengono quasi mai impiegati da soli, ma sempre assieme a pigmenti coprenti, per migliorare le caratteristiche reologiche, la compattezza del film di pittura, l'opacizzazione e, non ultimo, per ragioni economiche.

5.1 CALCIO CARBONATO

Calcio carbonato macrocristallino. Comprende il marmo, la calcite dura e la calcite semicristallina con un tenore del 97 - 99% di CaCO₃. Delle impurezze più frequenti, cioè silice, allumina ed ossido di ferro, solo quest'ultimo degrada il prodotto alterando la bianchezza richiesta per molte applicazioni e può arrivare al 0,4% nei tipi grigiastri e giallastri ed a 0,02% nei tipi bianchi. La forma cristallina è esagonale in emiedria romboedrica, la durezza Mohs 3, la granulometria nei tipi correnti è sotto i 25 micron, nei tipi micronizzati fra 1 e 5 micron. Trova larga applicazione in pitture di fondo, stucchi, pitture emulsionate oltre che nell'industria chimica in genere.

Calcio carbonato sedimentario (creta) (Whiting Blanc Meudon, Craie - Kreide).

Si ricava da giacimenti superficiali di struttura amorfa, friabile, costituiti principalmente da foraminifere ed inquinati da silice. La separazione per via umida viene opportunamente sostituita da separazione e classificazione per via secca, specie nei giacimenti di particolare bianchezza, come si trovano nel bacino di Parigi.

Il contenuto in CaCO₃ varia fra 95 e 99% e le impurezze si aggirano sul 0,70% di silice, 0,40% di ossido di ferro e 0,30% di allumina, mentre l'umidità nei tipi pregiati può essere ridotta fino allo 0,1 %. È un materiale morbido poco abrasivo, durezza Mohs 3, facilmente ridotto a dimensioni fra 2 e 19 micron. Trova largo impiego, oltreché per pitture, anche per materie plastiche.

Calcio carbonato precipitato.

Viene ottenuto per precipitazione del latte di calce con anidride carbonica e quale sottoprodotto dalla produzione di solfato ammonico da gesso:



Il carbonato di calcio precipitato è più bianco e più puro di quello naturale e cristallizza in forma di aragonite rombica, di durezza Mohs ca. 3,5. Come i carbonati precedenti può essere rivestito di acido stearico per esaltarne le proprietà antisedimentanti.

5.2 DOLOMITE [CaMg(CO₃)₂]

Carbonato doppio di calcio e magnesio.

È un minerale piuttosto diffuso nella crosta terrestre, in cui forma intere catene di montagne. In alcuni giacimenti, particolarmente in Norvegia, il minerale è talmente puro che non richiede

processi di purificazione ulteriore, essendo sufficiente la macinazione, essiccazione e classificazione.

Il prodotto commerciale contiene il 99,4% di carbonato doppio di calcio e magnesio, le impurezze sono limitate allo 0,03% di Al_2O_3 , 0,04% di Fe_2O_3 , 0,4% di sostanze insolubili in acido cloridrico, con un contenuto di umidità dello 0,1% massimo. La distribuzione granulometrica è tale per cui vi è un residuo dell' 1 % superiore ai 30 micron nei tipi più grossolani, e superiore ai 10 micron nei tipi più fini (micronizzati).

Ha le stesse applicazioni del carbonato di calcio naturale, dal quale si distingue per una maggiore purezza a parità di costo.

5.3 BARIO SOLFATO ($BaSO_4$)

È una carica di grande importanza, grazie alla sua inerzia chimica. Può essere naturale o sintetico.

Barite. La barite, o spato pesante, è il principale minerale di bario, a base di solfato di bario cristallizzante nel sistema rombico.

Giacimenti di varia importanza e purezza sono abbastanza diffusi in tutto il mondo. Da essa, mediante purificazione per macinazione e flottazione, si ottiene il pigmento omonimo, che, lavato con acidi per rimuovere i sali solubili, è poi neutralizzato, essiccato e classificato in diversi gradi di finezza. Il contenuto di $BaSO_4$, varia secondo i tipi dal 90 al 99% in peso; i Sali solubili in acqua sono meno dello 0,2%. L'irregolarità superficiale delle particelle conferisce una coesione eccezionale ai film di pittura in cui la barite è utilizzata. È disponibile anche in tipi micronizzati di facile dispersione.

Non è un materiale di per sé duro, presentando un valore di 2,5 alla scala Mohs; ma spesso le impurezze silicee che lo accompagnano creano problemi di usura dei macchinari usati per la sua dispersione.

Data la grande resistenza ad acidi ed alcali, la barite viene impiegata praticamente con tutti i tipi di leganti e per tutti gli usi (pitture resistenti ad acidi, ecc.).

Entro certi limiti la barite non ha praticamente influenza sulla viscosità delle pitture. L'alterazione della tinta e della brillantezza sono contenute in limiti tollerabili. È molto impiegata in stucchi, fondi, sottosmalti e pitture, ad esclusione di quelle di prima qualità ove diminuirebbe il potere coprente. In particolare, nei Paesi in cui la vendita a peso delle pitture è tuttora praticata, si contrappone efficacemente al carbonato di calcio, troppo leggero oltre che chimicamente debole ed eccessivamente opacizzante e sfarinante.

Bianco fisso.

Sotto questo nome viene messo in commercio il solfato di bario precipitato. Proviene da soluzioni di solfuro o cloruro di bario precipitate con acido solforico o solfati solubili. Il pigmento è poi neutralizzato, lavato o calcinato. Presenta una struttura cripto-cristallina.

Il procedimento sintetico mediante il quale è ottenuto il bianco fisso consente di produrlo ad alta purezza, e quindi con un colore decisamente più bianco di quello naturale, inoltre con un controllo delle dimensioni delle particelle molto accurato sotto 10 micron come media. La presenza di una percentuale di sali solubili superiore a quello dei tipi naturali può però portare ad inconvenienti sia di magazzinaggio (gelatinizzazione) sia di comportamento all'esterno (sensibilità alla corrosione). È opportuno ricordare che il solfato di bario è uno dei costituenti del litopone (o « Zinco solfuro ») insieme al solfuro di zinco e che inoltre viene sovente usato come supporto per altri pigmenti più nobili e costosi (ad es. gialli-rossi cadmio, parecchi pigmenti organici, ecc.) che formano un leggero strato di rivestimento intorno al nucleo di solfato di bario.

5.4 GESSO (CaSO₄.2H₂O)

Calcio solfato idrato, di origine naturale.

Data la sua sensibilità all'acqua ed all'umidità, trova un sempre minore impiego nelle pitture del giorno d'oggi.

5.5 SILICE (SiO₂)

Biossido di silicio. È uno dei costituenti più abbondanti e diffusi della crosta terrestre. Delle varietà esistenti, tre trovano impiego come cariche per pitture: la silice cristallina o quarzo, la silice fossile o diatomite, la silice sintetica o artificiale.

Silice cristallina, quarzo. Cristallizza nel sistema esagonale. Dalla separazione delle ganghe si ottiene solitamente materiale con un contenuto in SiO₂ tra il 95% ed il 99%, che, macinato a secco od umido, raggiunge dimensioni di particelle anche inferiori ai 10 micron.

È un materiale molto duro (durezza Mohs 6) e quindi fortemente abrasivo nei riguardi degli apparecchi usati per la sua dispersione. Sia per il contenuto di ferro in tracce, sia per il ferro che riesce ad abradere conferisce spesso delle tonalità giallastre indesiderate alle pitture in cui è impiegata. Viceversa le sue qualità abrasive possono essere sfruttate nelle composizioni abrasive e nei « polish »; come pure nelle pitture spartitraffico per aumentarne la resistenza all'abrasione. La sua grande inerzia chimica la renderebbe ideale per pitture antiacide, dove però è sostituita nella maggior parte dei casi dai silicati, a causa della migliore disperdibilità.

Silice fossile, diatomite

Ha origine da depositi di scheletri di microrganismi marini, le diatomee (dell'ordine degli infusori, da cui anche la denominazione di terra d'infusori). Questa silice è amorfa, di struttura molto porosa che le conferisce un elevato potere assorbente. Allo stato naturale contiene notevoli quantità d'acqua che vengono eliminate per calcinazione. A seconda dei giacimenti può presentare un colore bianco, grigio o rosato.

Anche la diatomite è una carica dura, abrasiva. La forma molto irregolare delle particelle conferisce però un effetto di rinforzo al film di pittura ed una buona resistenza all'esterno.

Sempre grazie alla loro forma irregolare delle particelle, i vari tipi di diatomite trovano un vasto impiego come agenti opacizzanti, in quanto le loro particelle tendono ad emergere dal film e diffrangere la luce incidente, riducendo la riflessione speculare.

Tipi di silice fossile a granulometria superiore vengono comunemente impiegati come aiuti di filtrazione, specie per la chiarificazione delle vernici trasparenti.

Silice sintetica

Viene ottenuta mediante due procedimenti. Il primo si basa sulla precipitazione dell'acido metasilicico da soluzioni di silicato sodico mediante acidi. L'acido metasilicico viene poi lavato e l'acqua eliminata mediante calore o, per tipi speciali a grande superficie specifica (aerogel), mediante il vuoto.

Il secondo metodo consiste nella combustione del tetracloruro di silicio con aria ed idrogeno e va considerato come una idrolisi alla fiamma.

I prodotti ottenuti con entrambi i procedimenti sono silici estremamente pure, bianche, di costituzione amorfa, e particelle piccolissime, dell'ordine dei 0,015 - 0,020 micron. Come agenti opacizzanti la loro efficacia supera quella delle silici fossili, rispetto alle quali presentano anche maggiore facilità di dispersione. Alcuni tipi di silice sintetica possono essere incorporati e dispersi nelle pitture mediante semplice agitatore.

I tipi a massimo assorbimento d'olio hanno inoltre già in minime percentuali un notevole effetto sulle qualità reologiche delle pitture, introducendo un comportamento tissotropico (abbassamento della viscosità apparente sotto l'azione meccanica della applicazione sia con pennelli, che con rulli o aerografi, e ripristino della viscosità apparente al cessare di detta azione meccanica) che consente di applicare forti spessori di pittura su superfici verticali senza colature. Alcuni tipi infine hanno una forte affinità per l'acqua, per cui vengono usati in pitture contenenti polveri o paste di alluminio, in cui l'umidità darebbe luogo a formazione d'idrogeno per reazione con l'alluminio metallico, e quindi a rigonfiamento dei contenitori della pittura.

5.6 SILICATI.

Alcuni dei silicati di cui è tanto ricca la crosta terrestre trovano largo impiego come pigmenti inerti nella industria delle pitture.

Rispetto alla silice presentano vantaggi sia economici che tecnici, in quanto introducono nei film di pittura caratteristiche di resistenza peculiari. I silicati più usati sono: bentoniti, caolino, mica e talco.

Bentonite

È una argilla smettica, colloidale, presente come minerale nella montmorillonite, la cui formula empirica è $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot xH_2O$, in cui però quasi sempre l'alluminio è parzialmente sostituito da calcio, magnesio e sodio. Giacimenti si trovano in America del nord, Cina ed Inghilterra.

La proprietà principale della bentonite è di assorbire acqua che penetra nella struttura laminare del pigmento rigonfiandolo e producendo così geli tissotropici. Per questa ragione è impiegata nelle pitture ad emulsione come agente di controllo delle proprietà reologiche.

Presenta l'inconveniente di essere sempre di colore paglierino. La sua natura idrofila non ne permette l'uso nelle pitture non acquose. Per questa ragione negli Stati Uniti è stata messa a punto la modificazione delle bentoniti con sali ammoniaci quaternari. I prodotti così ottenuti divengono organofili e gelificano nei solventi invece che nell'acqua. Ne esistono diversi tipi che si differenziano tra di loro per il grado di polarità dei solventi in grado di rigonfiarli. Queste bentoniti trattate con sali ammoniaci quaternari sono impiegate su larghissima scala anche se in quantitativi limitati per ciascun singolo caso, per controllare la tendenza a formazione di fondo, ed a colare su superfici verticali, migliorare la distensione dei film ed impedire il galleggiamento dei pigmenti.

Caolino

Il caolino è una argilla molto pura, praticamente esente da ferro, presente in natura nel minerale caolinite, la cui formula approssimata è $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La sua struttura è a piastre esagonali; le due molecole d'acqua non vengono eliminate per riscaldamento se non oltre i 600° .

Come tutte le argille, gonfia in acqua producendo geli tissotropici, per cui trova un certo impiego nelle pitture ad emulsione. Nelle pitture non acquose il suo impiego è limitato alle pitture di fondo, poiché, essendo idrofilo, riduce la resistenza all'umidità e quindi all'esterno.

Inoltre anche piccole quantità tendono a ridurre la brillantezza. Ne esistono alcuni tipi calcinati, che posseggono un indice di rifrazione più alto ed esibiscono una ridotta affinità per l'acqua. Oltre che nell'industria delle pitture, il caolino è largamente impiegato nell'industria cartaria e delle ceramiche.

Mica

Il termine mica distingue un'intera famiglia di silicati, la cui caratteristica è la forma cristallina esagonale lamellare, ed in cui le lamelle si sfaldano con grande facilità. La mica muscovite è la più pura, ha una formula approssimata $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ed è il minerale di partenza per ottenere la carica omonima.

La macinazione del minerale può essere effettuata a secco o ad umido; col primo procedimento si ottengono particelle grossolane di scarso interesse come pigmento, mentre i tipi moderni, macinati ad umido, tra superfici di legno ed in presenza di acqua, sono i più fini ed apprezzati. Infatti l'acqua asporta le impurezze, lasciando un pigmento più bianco più brillante e con un assorbimento d'olio superiore. La struttura lamellare della mica è la sua proprietà più importante, che ne determina il crescente impiego nell'industria delle pitture. Le particelle di mica si dispongono in piani paralleli a quello del film, creando una superficie idrorepellente ed impenetrabile ai raggi ultravioletti, preservando in tal modo il legante ed il supporto sottostanti.

Ancora per la stessa ragione è la carica più usata per le pitture a base d'alluminio, di cui facilita

il galleggiamento, riducendo perciò i quantitativi di alluminio necessari. È il solo agente opacizzante veramente resistente all'esterno, in quanto la sua disposizione superficiale protegge il film dallo sfarinamento, e ritarda la presa della sporcizia, mentre i comuni opacizzanti indeboliscono il film e facilitano l'attecchimento della sporcizia. Recentemente ne sono stati messi in commercio tipi micronizzati con dimensioni medie delle particelle inferiori ai 10 micron aventi caratteristiche di facile disperibilità. Oltre che nelle pitture, è usata nell'industria delle materie plastiche, della gomma e della carta.

Talco

È il silicato idrato di magnesio, di formula $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in cui spesso il calcio sostituisce parzialmente il magnesio.

Il minerale più diffuso è la steatite (Montana, USA); le impurezze più comuni sono la clorite (alluminosilicato di magnesio) e la magnesite (carbonato di magnesio). Il contenuto in ossido di ferro è normalmente inferiore all' 1%. Sono classificati come talco anche i tipi costituiti principalmente da tremolite (calcio magnesio silicato): $\text{CaMg}_3(\text{SiO}_2)_4$ di durezza superiore. A seconda dei tipi, si presenta in forma lamellare ed a volte aciculare: entrambe comportano un miglioramento delle proprietà meccaniche dei film di pittura ed impediscono la formazione a deposito di sedimenti duri nella pittura.

La durezza Mohs del talco puro è 1 ed aumenta secondo il contenuto di impurità e di silicati non idrati. Il talco tende a ridurre la brillantezza delle pitture. È disponibile in vari tipi di granulometria normale e micronizzata onde facilitarne la dispersione. Le impurità a loro volta facilitano sia la macinazione del minerale sia la dispersione dei vari leganti. Trova largo impiego in ceramica, nell'industria della carta, delle materie plastiche ed in quella farmaceutica e cosmetica.

6 - PIGMENTI NERI

I pigmenti neri sono quelli che assorbono praticamente al 100% le radiazioni luminose entro tutto lo spettro del visibile, cosicché non riflettono alcuna delle radiazioni incidenti. Il colore così formato è il nero, ossia l'assenza di colore. Naturalmente questo è il fenomeno ideale: in pratica i pigmenti neri riflettono debolmente qualche radiazione, per lo più nelle regioni del rosso o del blu. Si hanno così sottotoni rossastri o bluastrì, più evidenti nel taglio del pigmento col bianco.

I pigmenti neri di gran lunga più usati sono i neri di carbonio, seguiti a distanza dall'ossido di ferro nero. Altri pigmenti neri non hanno ancora assunto importanza commerciale.

6.1 NERI DI CARBONIO. Sotto questa denominazione vengono raggruppati pigmenti di provenienza e metodo di fabbricazione differenti, aventi tutti in comune la colorazione nera dovuta a carbonio elementare in uno stato più o meno puro. In ordine di importanza sono: 1) nerofumo; 2) nero vegetale; 3) nero d'ossa (nero avorio); 4) grafite. 1

Nerofumo. I tipi di nerofumo più largamente usati come neri pigmentari appartengono ai channel, fornace e lamp.

I tipi «channel» trovano il massimo impiego negli smalti e pitture nere di pregio, ossia dove il punto di nero (o profondità di nero) sia il più elevato possibile, mentre i tipi «fornace» sono maggiormente usati nei grigi e nelle tinte tagliate, in cui il loro sottotono azzurro è particolarmente apprezzato. Indipendentemente dal procedimento di fabbricazione, i nerofumi presentano le seguenti caratteristiche:

- a) il punto di nero è tanto più elevato quanto minori sono le dimensioni delle particelle;
- b) la disperdibilità è tanto più facile quanto maggiori sono le dimensioni delle particelle;
- c) la stabilità della dispersione, ossia la resistenza alla flocculazione è tanto maggiore quanto maggiori sono le dimensioni delle particelle e minore l'assorbimento d'olio.

Per migliorare la disperdibilità, la stabilità e la brillantezza, si usano normalmente umettanti, quali saponi di rame o zinco, e deflocculanti, quali amine aromatiche. Allo scopo di facilitare il maneggio dei nerofumi, alcuni produttori li presentano sotto forma di perle («pellets»), che, rispetto al pigmento in polvere, consentono un magazzinaggio meno voluminoso, provocano meno polvere durante la lavorazione ed infine, grazie al minor assorbimento d'olio, danno una migliore brillantezza.

Un'altra forma di presentazione tipica dei nerofumi, poi estesa ad altri pigmenti, è quella in paste, in cui il pigmento viene messo in vendita disperso in plastificanti, o in «chips» (scaglie) in cui il pigmento è disperso in resine, solitamente termoplastiche, quali nitrocellulosiche, viniliche, acriliche, ecc. in assenza di solventi.

I tipi «lamp» sono pigmenti le cui particelle sono dell'ordine di grandezza di 0,05 - 0,10 micron e hanno un assorbimento d'olio inferiore a quello dei channel; ciò è principalmente attribuito alla presenza, nel pigmento, di residui oleosi adsorbiti in superficie. Questi residui e

la presenza di gruppi ossidati fanno sì che il nerofumo sia, tra i neri di carbonio, il più facilmente disperdibile.

Non è utilizzabile da solo perché dà un punto di nero molto grigiastro; al contrario è molto usato come nero per tinteggio dato il suo sottotono distintamente bluastro e la sua resistenza alla flocculazione ed alla sedimentazione. Tuttavia vi è una tendenza a sostituire il lamp con il nerofumo del tipo « furnace » o con il nero vegetale.

Nero vegetale

Come indica il nome, questo nero è ottenuto per carbonificazione di particolari tipi di legna, come vite, o di noccioli di frutta e melassa.

Per la sua resistenza alla flocculazione viene usato per tingeggiare. Purtroppo è sempre impuro, contenendo carbonati alcalini.

Nero d'ossa

Si ottiene dalla calcinazione, in assenza d'aria, di ossa animali sgrassate. Il pigmento così ottenuto contiene, oltre al carbonio, quantità notevoli (che possono arrivare all'80% del suo peso) dei componenti inorganici delle ossa, principalmente fosfato di calcio.

Il nero d'ossa ha un buon punto di nero in tinta piena, mentre il sottotono è spesso bruno e quindi indesiderato. L'assorbimento d'olio è basso, così come la forza colorante ed il potere coprente; è tuttavia usato in combinazione con alcuni tipi di leganti, ad es. poliuretanic, in cui il nero interferisce con la polimerizzazione del legante stesso. Il nero d'ossa in passato veniva ottenuto da residui di lavorazione dell'avorio, donde il nome di nero avorio (Ivory black) che oggi individua i tipi migliori di nero d'ossa, lavati con acido per ridurre il contenuto di fosfati.

Grafite

La grafite è una delle forme mineralogiche in cui si presenta il carbonio. I giacimenti si trovano abbastanza ben distribuiti in tutto il mondo.

Il pigmento viene ottenuto per macinazione e flottazione ad un titolo in carbonio dell'85 - 90%. I prodotti commerciali hanno una dimensione media delle particelle di 3 - 4 micron; la forma delle particelle è lamellare, per cui nei film di pittura tendono a sistemarsi regolarmente, formando cioè film compatti e poco porosi.

La disperdibilità è abbastanza buona. La grafite viene impiegata come pigmento non per il suo punto di nero, che è piuttosto grigiastro, ma soprattutto per la sua inerzia chimica e per la sua resistenza al calore. Viene usata in pitture resistenti agli acidi, alcali, fumi, ecc. e, in combinazione con leganti resistenti al calore (resine siliconiche), per pitture resistenti al calore sino a 500° (per camini, forni, ecc.).

Data la sua buona conducibilità elettrica viene anche usata per pitture conduttrici dell'elettricità.

6.2 FERRO OSSIDO NERO.

Poichè l'impiego di questo pigmento è molto più strettamente legato alla sua costituzione chimica che al suo colore, verrà trattato insieme agli altri ossidi di ferro (vedi « Pigmenti rossi »).

7 - PIGMENTI BLU

Dopo essere stati per secoli i pigmenti blu per eccellenza, il blu di Prussia ed il blu oltremare stanno lentamente, ma continuamente cedendo il passo ai più numerosi e versatili pigmenti organici denominati « blu ftalocianina ». Tuttavia un certo impiego è rimasto e ne giustifica la descrizione seguente. In ordine d'importanza sono il blu di Prussia, il blu oltremare ed il blu cobalto.

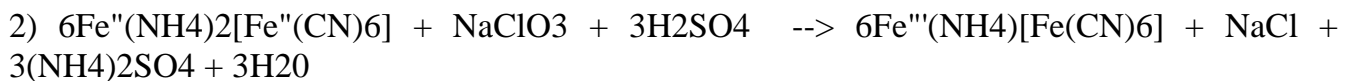
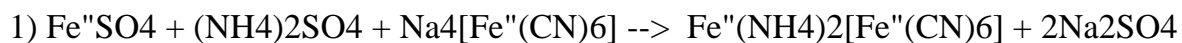
Blu oltremare Silicato conten. polisolfuri

Blu cobalto CoO. Al₂O₃

7.1 BLU DI PRUSSIA Fe(NH₄)[Fe(CN)₆]

Col nome di blu di Prussia si identifica la forma pigmentaria del ferrocianuro ferrico sin dalla seconda metà del 1700. Il vecchio procedimento di precipitazione diretta del ferrocianuro ferrico da soluzioni di ferrocianuro alcalino e di sali ferrici è stato abbandonato perché portava a precipitati colloidali di difficilissima filtrazione. Il blu di Prussia è oggi ottenuto per precipitazione del ferrocianuro ferroso da soluzioni di ferrocianuro alcalino e sali ferrosi, seguita dall'ossidazione, usualmente con acido clorico, dello ione ferroso a ferrico e comparsa della tinta blu.

Inoltre il blu di Prussia contiene un catione alcalino, normalmente ammonio, ed è formato secondo i seguenti schemi di reazione:



A seconda della natura dei sali precipitanti ed ossidanti, la loro concentrazione, temperatura, ecc. si possono variare considerevolmente le caratteristiche del pigmento, quali il colore, la bronzatura e la facilità di dispersione.

Il blu di Prussia ha una densità di 1,8, un assorbimento d'olio variabile, a seconda del metodo di produzione, da 50 a 100 circa. Le dimensioni delle particelle sono molto piccole, dell'ordine dei 5 micron, per il basso indice di rifrazione, il pigmento appare trasparente in basse concentrazioni.

Il blu di Prussia è essenzialmente idrofilo e ciò spiega la difficoltà di dispersione nei comuni leganti per pitture. Tuttavia l'aggiunta di opportuni agenti bagnanti (come lecitina di soia, ecc.), riduce il tempo e l'energia necessari ad effettuare la dispersione.

Il blu di Prussia resiste alla temperatura sino a 150° circa; è ben resistente alla luce ed agli acidi diluiti ma è molto sensibile agli alcali che lo degradano ad ossido idrato di ferro. A causa della sensibilità agli alcali non può essere impiegato né in pitture all'acqua (normalmente pH 9 - 10) né su substrati di stucco o cemento freschi. È però tuttora largamente usato nelle pitture

decorative sia per la sua tonalità di tinta, intermedia tra i blu ftalocianina ed il blu oltremare, sia per la sua economicità nei confronti di entrambi.

Il fenomeno della bronzatura, tipico di questo pigmento, in determinati tipi di pitture, consiste nella comparsa, qualche tempo dopo l'applicazione della pittura, di riflessi ramati dovuti, stando ad alcuni autori, ad una migrazione in superficie di particelle di pigmento estremamente fini.

7.2 BLU OLTREMARE.

Il blu oltremare è il più antico pigmento blu: veniva infatti ottenuto macinando una pietra preziosa quale il lapislazzulo.

Nell'ottocento fu scoperto da Guimet e Gmelin il metodo di fabbricazione sintetico tuttora in uso.

Si parte da una miscela in proporzioni pressoché uguali di caolino, carbonato o solfato sodico e zolfo, aggiungendo piccoli quantitativi di un riducente come carbone, colofonia o pece. La reazione è condotta in muffole a temperatura di 800° per circa 24 ore. La massa reagita è successivamente raffreddata fuori dal contatto con l'aria, quindi polverizzata e lavata con acqua per eliminare i sali solubili, poi essiccata e classificata.

Il prodotto ottenuto è un silicato di sodio e alluminio, con catene di polisolfuro sodico incastrate nel reticolo cristallino, alle quali è dovuto il colore. Sostituendo lo zolfo con selenio si ottiene una colorazione rossastra, gialla invece con tellurio. L'analisi media dà: SiO₂ 37%; Al₂O₃ 28%; S 14%; Na₂O 19%; S libero 0,2%. La densità è 2,3; S libero 0,2% - La densità vale 2,3, l'assorbimento d'olio attorno al 30-35%.

Il blu oltremare ha un'ottima resistenza alla luce, al calore ed agli alcali. È invece facilmente attaccato dagli acidi, anche deboli, con sviluppo di idrogeno solforato e scomparsa della tinta. Ha inoltre un potere coprente molto basso. Tuttavia la purezza delle tinte ottenute, sia nel tono pieno che nelle miscele con il bianco, compensano gli svantaggi sopra menzionati e giustificano l'uso tuttora esteso che il blu oltremare trova nell'industria delle pitture ed inchiostri da stampa.

7.3 BLU COBALTO

Chimicamente il blu cobalto è alluminato di cobalto CoO·Al₂O₃, ottenuto per calcinazione di sali di cobalto ed alluminio. È un pigmento che, a causa del basso potere colorante e coprente, è stato facilmente sostituito dai blu ftalocianina nelle pitture. Grazie alla sua elevata resistenza al calore è ancora usato negli smalti vetrosi per ceramica.

8 - PIGMENTI VERDI

Al gruppo dei pigmenti verdi appartengono tre pigmenti effettivamente verdi, nel senso che il colore verde è proprio della sostanza chimica che li compone, e due pigmenti verdi il cui colore è ottenuto per intima mescolanza di sostanze gialle e blu.

I pigmenti effettivamente verdi sono : gli ossidi di cromo (ossido ed ossido idrato), il verde Schweinfurt ed il fosfato di cromo. I pigmenti composti sono il verde cromo ed il verde zinco.

8.1 CROMO OSSIDO VERDE (Cr₂O₃)

È ottenuto per calcinazione di bicromati alcalini in presenza di riducenti quali carbone, zolfo, ecc. La sua densità è 5,09, l'assorbimento d'olio 18. L'ossido di cromo verde è un pigmento estremamente resistente ad acidi, alcali, temperatura sino a 1000° ed alla luce. Purtroppo il suo colore verde oliva (oltre al costo) ne limita l'impiego a pitture anticorrosive ed antiacide di pregio. Riflette la radiazione infrarossa ed è perciò usato nelle pitture mimetiche per scopi militari.

8.2 CROMO OSSIDO IDRATO VERDE [Cr₂O(OH)₄]

La sua densità è 3,71, l'assorbimento d'olio 45. Si ottiene calcinando a 500° un dicromato alcalino con acido borico e quindi lavando con acqua. A differenza dell'ossido di cromo, possiede un colore verde smeraldo brillante, resistente alla luce ed agli agenti chimici, ma tende a trasformarsi in ossido già a 250°. Le difficoltà di dispersione, lo scarso potere coprente ed il prezzo ne limitano però il campo di impiego, in cui viene sempre più sostituito dai verdi ftalocianina.

8.3 VERDE SCHWEINFURT [Cu(CH₃COO)₂·3Cu(AsO₂)₂]

Chimicamente è definito come aceto arsenito di rame (rameico). Questo pigmento è velenoso e non viene più impiegato per i comuni usi.

Trova invece un notevole impiego, anche se inferiore al passato, nelle pitture antivegetative per carene di navi, in cui l'attività venefica del pigmento tende ad impedire l'attecchimento sullo scafo di vegetazioni animali e/o vegetali.

8.4 CROMO FOSFATO

È un pigmento di debole potere coprente usato in prevalenza per prootti antiruggine speciali, cosiddetti wash primers, pronti all'uso.

8.5 VERDE CROMO

È una miscela di giallo cromo e blu di Prussia ottenuta per mescolanza intima a secco, nei tipi migliori per coprecipitazione di una componente sull'altra. Quest'ultima operazione ha per scopo di ridurre il galleggiamento e la separazione delle due componenti nella pittura applicata onde evitare cambiamenti di tinta, striature e macchie. La densità varia da 5,6 per i tipi chiari fino a 3,6 per i tipi scuri, mentre l'assorbimento d'olio cresce.

Grazie alle buone caratteristiche di coprenza, resistenza ed economia di costo, il verde cromo è sempre usato in pittura ed inchiostri accanto ai nuovi pigmenti organici del tipo ftalocianina sensibilmente più costosi.

8.6 VERDE ZINCO

Analogamente al verde cromo, il verde zinco viene ottenuto per mescolanza intima o coprecipitazione di giallo zinco con blu di Prussia.

La tinta è più viva del verde cromo, la coprenza molto inferiore e la resistenza condizionata dalla relativa solubilità del giallo zinco rispetto al giallo cromo. Praticamente viene sostituito da miscele contenenti verde ftalocianina per ottenere tinte brillanti perfettamente resistenti.

9 - PIGMENTI BRUNI

Al gruppo dei pigmenti bruni appartengono quattro tipi di pigmenti, tutti basati sull'ossido di ferro in varie proporzioni come principio attivo del loro colore, differenti tra loro per l'origine ed i trattamenti subiti.

9.1 FERRO OSSIDO SINTETICO BRUNO

Come per l'ossido di ferro nero anche l'ossido di ferro sintetico bruno verrà trattato insieme agli altri ossidi di ferro (VEDI :« Pigmenti rossi »).

9.2 OCRA

Insieme alla terra di Siena ed alla terra ombra, le ocre costituiscono il gruppo dei pigmenti cosiddetti « terre » in quanto scavati direttamente da giacimenti all'aperto di consistenza argillosa. Sono stati, insieme al nerofumo, i primi pigmenti usati nei tempi preistorici. In particolare le ocre, contenendo la minima per centuale di ossido di ferro sotto forma di idrato $\text{FeO}(\text{OH})$ (il rimanente è caolino), sono le terre di colorazione più chiara. Mediante riscaldamento a temperatura di 250° circa, l'ossido idrato di ferro si trasforma in ossido Fe_2O_3 di colorazione più rossastra (ocra bruciata). Le ocre presentano in generale un buon potere coprente e, sebbene sostituite nei Paesi più industrializzati dagli ossidi di ferro naturali o sintetici, trovano ancora un largo impiego grazie alla loro economicità.

9.3 TERRA OMBRA

Originaria della Turchia e di Cipro, la terra ombra si distingue dalle altre due per il suo contenuto in biossido di manganese MnO_2 variabile dal 10 al 20%, che conferisce al pigmento la sua caratteristica colorazione marrone scuro. Questa tonalità viene ulteriormente esaltata per calcinazione al calor rosso, in cui l'acqua e residui organici presenti nel pigmento naturale vengono eliminati (Terra ombra bruciata).

9.4 TERRA DI SIENA

Come dice il nome, questa terra veniva ordinariamente scavata nei dintorni di Siena. Successivamente la sua produzione fu estesa ad altre regioni italiane. La terra di Siena è caratterizzata da un contenuto di ossido di ferro piuttosto elevato, dal 50 al 60% circa, e dall'assenza (o presenza in tracce) di biossido di manganese. Il colore è perciò di un giallo marrone vivo, che tende a divenire più arancio per calcinazione. La terra di Siena e la terra ombra hanno entrambe, al contrario dell'ocra, uno scarso potere coprente. Entrambe sono perciò lentamente ma inesorabilmente sostituite dagli ossidi di ferro puri, naturali o sintetici.

10 - PIGMENTI GIALLI

Il gruppo dei pigmenti gialli è numeroso e vario, sia per le tonalità di tinta che offre sia per la costituzione chimica che li distingue.

Nella Tabella sono riassunti i tipi e le caratteristiche i più comuni pigmenti gialli.

TAB. - PIGMENTI GIALLI

Denominazione	Composizione
Ferro ossido giallo	FeO(OH)
Giallo cadmio	CdS(+ZnS)
Giallo cromo	PbCrO4 PbSO4
Giallo zinco	4ZnO·4CrO3·K2O·3H2O
Nichel titanato	NiTiO3 + (TiO2)
Piombocianamide	PbCN2
Stronzio cromato	SrCrO4
Bario cromato	BaCrO4

10.1 FERRO OSSIDO GIALLO.

Anche l'ossido giallo di ferro, in base alla sua composizione, sarà trattato assieme agli altri ossidi di ferro (vedi « Pigmenti rossi »).

10.2 GIALLO CADMIO

Indipendentemente dal colore, che può variare dal giallo chiaro al rosso vivo, i pigmenti di cadmio formano una classe costituita da miscele di solfuri

e seleniuri di cadmio e zinco, la cui composizione viene riportata nella tabella.

TAB. - PIGMENTI DI CADMIO (puri).

Colore	CdS %	ZnS %	CdSe %
Giallo primula	85	15	-
Giallo limone	9	9	-

Giallo oro	96	4	-
Arancio	93	-	7
Rosso arancio	89	-	11
Rosso chiaro	73	-	27

Il giallo cadmio consiste essenzialmente di solfuro di cadmio CdS, o di solfuri doppi di cadmio e zinco a seconda del colore giallo più o meno intenso. Questi pigmenti sono ottenuti per precipitazione da soluzioni di cloruro o solfato di cadmio con idrogeno solforato, solfuro sodico, ecc.

Il precipitato è lavato, essiccato e calcinato a 500 - 600°; quest'ultimo processo è molto importante perché in questo stadio la struttura cristallografica. passa dal rombico all'esagonale, acquistando la tinta e la coprenza desiderata. La presenza di solfuro di zinco nel pigmento non deve essere considerata come un'aggiunta di prodotti di carica nel pigmento stesso, ma risponde a ragioni puramente tecniche per l'ottenimento di tinte particolarmente chiare.

I gialli cadmio eccellono per la loro resistenza al calore ed agli alcali, mentre tutte le altre loro proprietà (coprenza, resistenza alla luce ed all'esterno, purezza di tinta) sono più o meno confrontabili con quelle dei gialli cromo. L'alto costo dei pigmenti di cadmio ha anche portato alla produzione di pigmenti cadmio coprecipitati con solfato di bario, alla stessa stregua del litopone, per cui sono anche conosciuti sotto il nome di cadmoconi. È evidente che i pigmenti di cadmio-litopone presentano un potere coprente ed una forza colorante inferiore a quella dei pigmenti puri.

Recentemente negli USA è stata messa a punto la produzione di pigmenti di cadmio rossi e marrone esenti, per motivi economici, da selenio, che è stato sostituito con solfuro di mercurio HgS, senza perdita delle caratteristiche tipiche dei pigmenti di cadmio.

10.3 GIALLO CROMO

Anche i gialli cromo fanno parte di un gruppo di pigmenti, di colore variabile dal giallo al rosso, tutti basati su miscele del cromato di piombo PbCrO₄ con solfato di piombo PbSO₄ coprecipitato, miscele che possono contenere cromato basico di piombo PbCrO₄·PbO, in quantitativi crescenti man mano che ci si sposta verso le tinte arancio e rossastre. Il colore di questi pigmenti può essere controllato durante la fabbricazione mediante tre importanti mezzi:

a) variazione della composizione chimica, principalmente del rapporto tra cromato di piombo e solfato di piombo. Ad un aumento del solfato di piombo corrisponde una tonalità gialla più chiara.

b) controllo della configurazione cristallografica. Infatti il cromato di piombo cristallizza in tre forme: 1) una forma ortorombica giallo chiaro, metastabile 2) una forma monoclina, giallorossastra, stabile 3) una forma tetragonale, arancio, metastabile

c) controllo delle dimensioni delle particelle, che coinvolge il controllo di tutte le condizioni di precipitazione, dalla concentrazione alla temperatura, dal pH alla velocità di agitazione, ecc. Tanto più piccole sono le particelle tanto più stabile è il pigmento.

Tutti i gialli cromo imbruniscono in seguito alla esposizione alla luce, sia in tinta piena che tagliata. Ciò è dovuto a due distinti fenomeni:

a) la tendenza dei gialli chiari, che cristallizzano nella forma ortorombica, a cambiare la loro configurazione cristallina in monoclina, cui corrispondono tinte più scure.

b) la decomposizione fotochimica dei sali solubili di piombo, adsorbiti sulla superficie del pigmento, in piombo metallico o sottossidi di piombo.

La coprecipitazione del solfato di piombo ha praticamente risolto il problema della stabilità della forma ortorombica, mentre mediante varie aggiunte di ossidi di alluminio, antimonio o titanio è stato possibile introdurre un notevole grado di stabilizzazione fotochimica. Al giorno d'oggi la maggioranza dei gialli cromo commerciali è stabilizzata. I gialli cromo sono pigmenti coprenti, vivaci e posseggono un'ottima ritenzione della brillantezza.

Mentre sono ben resistenti agli acidi, hanno una scarsa resistenza agli alcali, per cui ne è sconsigliato l'impiego nelle pitture alcaline (in emulsione, a colla, ecc.) e su substrati fortemente alcalini. Il loro costo non elevato li rende i pigmenti gialli più usati per pitture. Mediante coprecipitazione con blu di Prussia i gialli cromo portano ad una classe di pigmenti verdi noti col nome di « verdi cromo » (o Verde cromo). lar

In molti Paesi l'uso di pigmenti contenenti piombo, soprattutto gialli cromo, è strettamente regolamentato per ragioni sanitarie. Dove non sono ammessi, i gialli cromo vengono sostituiti dai gialli Hansa, gialli toluidina e benzidina.

10.4 GIALLO ZINCO

Esistono due pigmenti a base di cromato di zinco:

a) il cromato di zinco basico, con formula approssimata $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, che è il tipo comunemente usato;

b) il tetraossicromato di zinco, la cui formula approssimata è $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$ e il cui uso è praticamente limitato ai cosiddetti wash primers, pitture di ancoraggio e anticorrosive, a base di polivinilbutirrale, idonee per quasi tutti i substrati metallici, introdotte dalle forze armate americane.

Il cromato basico di zinco, o giallo zinco propriamente detto, è principalmente usato come

pigmento anticorrosivo idoneo per metalli ferrosi (per i quali può sostituire il minio di piombo ed il cromato di piombo) ed anche per leghe leggere, alluminio, ecc.

Non è tossico, ha densità inferiore ai cromati di piombo ed al minio di piombo, è compatibile con resine sintetiche ad essiccazione rapida. Se viene usato come pigmento anticorrosivo, il suo contenuto in sali solubili in acqua deve essere strettamente controllato. Come pigmento giallo non possiede particolari doti di solidità alla luce o di ritenzione della brillantezza. Tuttavia, in combinazione con blu ftalocianina, dà tinte verdi brillanti di eccellente resistenza alla luce ed allo sfarinamento.

10.5 NICHEL TITANATO

È un pigmento di color giallo limone chiaro, ottenuto mediante un processo termico a 800° da biossido di titanio con sali di nichel. La sua resistenza ad acidi, alcali, calore, agenti atmosferici è eccezionale sia in tinta piena che nei tagli con il bianco. Il suo potere coprente è uguale a quello del biossido di titanio anatasio.

È già messo in commercio in forme molto fini, con dimensioni delle particelle inferiori ai 5 micron. La sua eccezionale resistenza alla luce ed agli agenti atmosferici ne forma il pigmento più consigliato per tinte tagliate destinate all'esterno. Infatti le pitture contenenti titanato di nichel sfarinano senza variazione di colore, in quanto la polvere formata dalla decomposizione del film ha la stessa colorazione del pigmento.

10.6 PIOMBOCIANAMMIDE

La cianammide di Piombo, CN_2Pb , è un pigmento di colore giallo limone chiaro verdastro avente una forza colorante piuttosto scarsa, del tipo dei gialli zinco, ma ottime proprietà anticorrosive. Si presenta in forma aciculare, con lunghezza dei cristalli 2 - 20 micron e larghezza 0,4 - 2 micron.

Il prodotto commerciale contiene inoltre l'1% circa di altri composti del piombo (litargirio, solfati, ecc.), dato che viene ottenuto per reazione tra soluzioni acquose di un sale di piombo e calciocianammide (o, meglio, sodiocianammide). Come tutti i pigmenti a base di piombo, è sensibile all'azione dell'idrogeno solforato che lo annerisce. È un eccellente pigmento antiruggine che, formando saponi insolubili con i comuni leganti debolmente acidi, aumenta la resistenza, l'impermeabilità e l'aderenza dei film di pittura che lo contengono.

10.7 STRONZIO CROMATO

Il cromato di stronzio, come pure il cromato di bario, è un pigmento di colore giallo pallido, di scarsa forza colorante, recentemente proposto come pigmento anticorrosivo, in particolare in leganti idrosolubili.

10.8 BARIO CROMATO.

È un pigmento di forza colorante debole usato nelle pitture idrosolubili per la sua solubilità ridotta. Rispetto allo zinco cromato ed allo stronzio cromato che hanno una solubilità in acqua dello 0,15%, il bario cromato ha una solubilità di circa 0,014%. Inoltre non forma solfati solubili per attacco di atmosfera solforosa, mentre lo stronzio cromato forma sali poco solubili e lo zinco cromato forma sali molto solubili.

11 - PIGMENTI ARANCIO

11.1 ARANCIO CROMO $PbCrO_4 \cdot PbO$

Per quanto riguarda la composizione chimica e i procedimenti di produzione con i relativi problemi connessi (vedi Giallo cromo). Ci si limiterà quindi ad esporre le caratteristiche distintive dei pigmenti arancio di cromo rispetto agli altri pigmenti pure a base di cromato di piombo.

A causa del loro basso potere coprente, della scarsa resistenza del cromato di piombo ai processi di dispersione del pigmento, che spesso ne alterano la tinta, della scarsa resistenza all'esterno ed in particolare ad atmosfere inquinate da solfuri, della mediocre resistenza agli alcali e scarsa agli acidi, gli aranci cromo non hanno trovato impieghi degni di nota nelle pitture decorative o per esterno. Grazie invece al loro forte potere anticorrosivo che, in particolare per l'acciaio, è secondo soltanto al minio di piombo, sono usati su vasta scala per pitture antiruggine protettive. Inoltre il colore molto simile a quello del minio di piombo ne ha facilitato l'introduzione come alternativa economica dello stesso minio. Rispetto al minio presenta il vantaggio di poter essere utilizzato in combinazione con resine gliceroftaliche e leganti leggermente acidi in genere, con ridotto pericolo di formazione di saponi insolubili di piombo.

11.2 ARANCIO MOLIBDATO $PbMoO_4 + PbCrO_4 + PbSO_4$

È costituito da un coprecipitato di molibdato, cromato e solfato di piombo. Il sistema ternario così costituito è stabile a temperatura ambiente, anche se il cromato di piombo è presente sotto la forma tetragonale metastabile. Il colore del pigmento prodotto varia, a seconda delle proporzioni dei sali componenti, dall'arancio al rosso chiaro. Il primo è conosciuto come « arancio molibdato » vero e proprio, il secondo come « rosso molibdato », che, data la stretta affinità con l'arancio, viene qui trattato insieme ad esso. L'elevata purezza di tinta ed il potere colorante inusitato per un pigmento inorganico insieme al potere coprente, che è eccellente, ne fanno i pigmenti arancio più comuni per smalti a forno o pitture all'aria di finitura, anche per esterno.

La resistenza alla luce ed alle atmosfere industriali ricche in solfuri sono state recentemente migliorate mediante post trattamento dei pigmenti stessi con allumina e con un più rigoroso controllo delle condizioni di accrescimento dei cristalli. Una delle applicazioni più diffuse degli aranci e rossi molibdato è nella produzione di smalti rossi, in combinazione con costosi pigmenti rossi ed amaranto organici, smalti che, possedendo una buona resistenza al calore, alla luce, all'esterno, ottima coprenza e relativamente basso costo, possono essere impiegati anche nell'industria automobilistica. Inoltre la maggioranza delle specifiche americane che in precedenza prescrivevano l'uso di arancio cromo sono state aggiornate con la prescrizione dell'uso di arancio o rosso molibdato. Come tutti i pigmenti contenenti piombo, anche quelli di molibdato sono considerati tossici, e sottostanno, in alcuni Paesi, a precise limitazioni d'impiego.

11.3 ARANCIO CADMIO CdS + CdSe

Anche per questo pigmento, sia nella sua forma pura che in quella precipitata su solfato di bario, si rimanda a quanto precedentemente descritto (vedi Giallo cadmio). A parte il colore, tutte le altre caratteristiche sono del tutto analoghe al giallo cadmio. Anche qui l'alto costo ne limita l'impiego a prodotti speciali.

11.4 PIOMBO SILICO-CROMATO $4\text{PbO}\cdot\text{CrO}_3\cdot 14\text{SiO}_2$

E' essenzialmente un pigmento anticorrosivo, di colore arancio, ottenuto per coprecipitazione di cromato basico di piombo su uno scheletro siliceo. Il pigmento presenta le stesse caratteristiche degli aranci cromo, ma con una disperdibilità e stabilità alla dispersione nettamente migliorate. Inoltre è più economico degli aranci cromo puri.

12 - PIGMENTI ROSSI

Ad eccezione dei rossi di cromo di cadmio, raramente i pigmenti inorganici rossi possono essere impiegati da soli per pitture e smalti decorativi rossi.

Tuttavia, dato l'elevato costo e lo scarso potere coprente dei pigmenti organici rossi, i pigmenti inorganici rossi (ed arancio) sono quasi sempre presenti

in ogni tipo di pitture rosse, sia per ridurre i costi, sia, principalmente, per conferire quelle caratteristiche insufficienti nei rossi organici.

Sotto la seguente voce Ferro ossido verranno trattati tutti gli ossidi di ferro, naturali e sintetici, nonché i gialli, i bruni ed i neri, escluse però

le terre, che per la loro natura si differenziano sensibilmente dagli ossidi di ferro, e sono state già trattate nei pigmenti bruni.

Nella tabella 16 sono perciò riuniti i dati caratteristici relativi ai pigmenti rossi inorganici e nella 17 quelli relativi agli ossidi di ferro sintetici,

indipendentemente dal loro colore.

12.1 FERRO OSSIDO.

Come già accennato, questa voce unisce tutti i pigmenti inorganici a base di ossido ferro, indipendentemente dal loro colore, escluse le terre.

In linea di massima si può affermare che tutti i pigmenti a base di ossidi di ferro presentano le seguenti caratteristiche comuni: la resistenza alla luce ed alle intemperie, la resistenza all'acqua, agli acidi ed agli alcali, che è eccezionale; non hanno luogo praticamente reazioni con i leganti, plastificanti ed i solventi, non danno luogo a sanguinamento, la loro dispersione è generalmente facile in tutti i tipi di leganti ed il potere coprente è elevato. A seconda della composizione chimica, ossia del contenuto di acqua di costituzione, possono presentare una resistenza al calore variabile.

Ferro ossidi naturali.

I pigmenti inorganici a base di ossidi di ferro naturali sono generalmente di colore rosso, più o meno vivo, con l'eccezione di un tipo sudafricano, giallo.

Consistono di minerali di ferro allo stato di purezza in cui vengono estratti. Non subiscono

alcun trattamento chimico di purificazione, ma solo macinazione

e classificazione. Il minerale rosso più comune è l'ematite, Fe_2O_3 , che cristallizza nel sistema esagonale, con parametri cristallografici ben definiti, che lo fanno individuare come $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. I giacimenti più famosi per la produzione di pigmento si trovano nel Golfo Persico ed in Spagna. In questi minerali l'ematite è accompagnata da silice ed allumina, con percentuali di ossido di ferro variabili dal 60 al 90%. Pur contenendo un maggiore quantitativo di ganga, gli ossidi persiani sono più apprezzati degli spagnoli per una maggiore purezza di tinta. L'ossido di ferro giallo naturale estratto in Sud Africa è invece costituito da goethite, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, romboedrica.

Tra gli ossidi di ferro naturali va anche menzionato il cosiddetto « minio d'alluminio », consistente di bauxite impura per forti percentuali (fino al 50%) di ossidi di ferro. Data la scarsa coprenza ed il colore incostante viene solo usato per pitture antiruggine o di fondo.

Colore	Composizione	Fe_2O_3
Giallo	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	87-88
Arancio	$\gamma\text{-FeO(OH)}$	87-88
Bruno	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	89-90
Rosso	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	95-97
Nero	$\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	93 - 94

Ferro ossidi sintetici.

Per lungo tempo gli ossidi di ferro naturali sono coesistiti con i tipi sintetici, in quanto il prodotto sintetico non presentava la purezza di tinta di quelli naturali. Oggi, con l'affinamento delle tecniche di produzione, si riesce ad ottenere ossidi di ferro, che, oltre ad avere tinte quasi pure come quelle naturali, sono esenti dalle impurezze che sempre sono associate al prodotto naturale.

I vantaggi dell'uso del prodotto sintetico sono evidenti: disponibilità illimitata, costanza di qualità, che non sono più dipendenti dalle risorse e dalla posizione del giacimento, eliminazione della ganga, controllo dei sali solubili, del pH, ed infine possibilità di ottenere una gamma di tonalità molto più vasta.

Gli ossidi di ferro sintetici sono ottenuti mediante i seguenti procedimenti:

a) calcinazione diretta delle soluzioni di solfato ferroso (dette anche vetriolo di ferro o vetriolo

verde)

- b) precipitazione da dette soluzioni con carbonato sodico e successiva calcinazione
- c) ossidazione diretta, con ossigeno, di ferro polverulento in sospensione acquosa
- d) in taluni casi, da desolforazione delle ceneri di pirite.

Nella trattazione successiva dei singoli pigmenti si farà riferimento al metodo di preparazione impiegato.

A seconda del metodo di preparazione, delle condizioni adottate nei vari stadi di precipitazione o calcinazione si ottengono pigmenti che si possono suddividere come mostrato.

Ossido di ferro giallo sintetico

Viene prodotto per ossidazione, in soluzione acida di solfato ferroso, di ferro finemente suddiviso, mediante ossigeno atmosferico, in presenza di germi di goethite, che è il minerale naturale cui l'ossido di ferro giallo sintetico corrisponde. Questi pigmenti presentano tutte le caratteristiche positive già descritte nella parte generale, salvo che, contenendo ossido idrato, tendono, sotto l'azione del calore, a trasformarsi in sesquiossido. Il colore vira conseguentemente dal giallo al rosso. Tuttavia nella pratica si è riscontrato che i gialli di ossido di ferro sono stabili fino a temperature di $180 \pm 190^\circ$, ossia ben oltre la temperatura di essiccazione dei comuni smalti a forno.

Il colore giallo è sempre dorato, ossia caldo; non si possono ottenere gialli freddi e verdastri come ad es. i gialli cromo. E molto usato, specie per la sua grande resistenza alla luce ed all'esterno, in pitture decorative sia in tinta piena che tagliata con bianco.

Ossido di ferro rosso sintetico

Viene principalmente prodotto per calcinazione diretta di soluzioni di solfato ferroso; inoltre una buona parte dei tipi prodotti attualmente subisce anche il processo di micronizzazione, sicché il pigmento si trova già in forma facilmente disperdibile. E il pigmento rosso più economico che esista, anche se la tonalità di rosso non raggiunge mai quella dei rossi organici. Tuttavia i continui miglioramenti tecnici apportati ai metodi di produzione consentono oggi di ottenere tinte relativamente vivaci.

Oltre a possedere tutte le caratteristiche positive già citate, l'ossido di ferro rosso presenta anche un blando potere antiruggine nei riguardi dell'acciaio o ferro su cui viene applicato. Per la sua grande inerzia chimica può essere impiegato, oltre che nelle pitture, per materie plastiche, gomma, linoleum, ecc.

Ossido di ferro nero sintetico

L'ossido di ferro nero, Fe_3O_4 , si ottiene per precipitazione da soluzioni di solfato ferroso con carbonato sodico e contemporanea ossidazione con aria calda. L'ossidazione è più rapida se la reazione è condotta sotto pressione a temperature elevate, di circa 150° .

L'ossido di ferro nero sintetico possiede le stesse caratteristiche della magnetite naturale: cristallizza nel sistema cubico ed è ferromagnetico. Il nero di ossido di ferro è il pigmento nero di maggiore impiego in combinazione con leganti, come le resine poliuretaniche o quelle poliestere, in cui le tracce di impurezze organiche contenute nei neri di carbone possono impedire o rallentare sensibilmente una regolare essiccazione. Per le sue proprietà magnetiche è inoltre usato per inchiostri da stampa speciali di identificazione.

12.2 MINIO DI PIOMBO

Come la biacca di piombo, il minio è uno dei pigmenti conosciuti da più antica data: il nome deriva da « miniatura », uso cui fu per lungo tempo destinato.

Il minio di piombo, Pb_3O_4 , o meglio, $PbO_2 \cdot 2PbO$ è un ossido salino, non una miscela dei due ossidi di piombo, sebbene il prodotto commerciale contenga sempre proporzioni più o meno rilevanti dell'ossido di piombo PbO libero. Il minio è ottenuto mediante due processi conosciuti secondo la denominazione americana come processo « regular » e « fume ». Nel processo « regular » il piombo è fuso in un forno a riverbero ed ossidato a temperatura bassa in modo da evitare la fusione dell'ossido PbO che si forma. La crosta di ossido che galleggia sul piombo fuso viene raschiata, tolta dal forno, macinata ad umido, filtrata per separare il piombo metallico non ossidato, quindi trasferita in un secondo forno dove l'ossidazione a Pb_3O_4 è condotta, in presenza d'aria, a 400 - 450° per 48 ore.

Nel processo « fume » il piombo metallico fuso è atomizzato con aria compressa e diretto entro la fiamma di un bruciatore. Il litargirio così prodotto è raccolto entro sacchi filtranti, quindi ossidato come nel procedimento « regular ». Il minio ottenuto con questo secondo procedimento ha le stesse caratteristiche del primo, di cui è però più fine per quanto concerne la dimensione delle particelle.

La qualità del minio di piombo dipende in gran parte dalla percentuale di PbO libero presente. Infatti un minio contenente forti percentuali di PbO libero reagisce rapidamente con i comuni leganti, siano essi a base di olio di lino o di resine gliceroftaliche essiccanti, formando masse dure e inutilizzabili entro breve tempo.

È stato da più parti convenuto però che solo il minio contenente almeno 93,15% di Pb_3O_4 , detto anche « non-setting », può essere impiegato senza inconvenienti per pitture pronte all'uso.

Il minio si presenta come polvere rossa, di colorazione variabile secondo il processo di fabbricazione impiegato. Ha un buon potere coprente, scarsa forza colorante, eccellente compatibilità con gli oli siccativi e, come tutti i pigmenti di piombo, una certa tossicità e tendenza all'annerimento in atmosfere industriali ricche in idrogeno solforato. Il suo impiego è esclusivamente limitato a pitture antiruggine per acciaio, in cui il minio, oltre a fornire la necessaria funzione anticorrosiva, esercita un'azione benefica per quanto riguarda la compattezza, impermeabilità ed elasticità del film di pittura. Oltre che per pitture, il minio è impiegato per vetriere, ceramiche, linoleum, cementi speciali, fiammiferi di sicurezza e per accumulatori elettrici.

13 – PIGMENTI METALLICI

Sono definiti pigmenti metallici quei materiali, costituiti da metalli puri o da leghe metalliche, in forma finemente suddivisa, destinati ad essere impiegati quali pigmenti per la produzione di smalti e pitture. Naturalmente lo scopo per cui tali pigmenti metallici sono impiegati ed il risultato finale raggiunto li differenziano grandemente dai comuni pigmenti inorganici per pitture.

Le principali proprietà conferite dai pigmenti metallici al film di pitture sono: a) alta riflessione della luce; b) ridotta permeabilità all'umidità ed ai gas; c) proprietà anticorrosive.

I metalli più largamente usati, nella forma finemente suddivisa, come pigmenti sono nell'ordine: alluminio, zinco, bronzo ed ottone, rame.

Recentemente anche altri metalli, quali il piombo, il nichel, l'acciaio inossidabile e l'argento sono stati sperimentati con qualche successo nell'industria delle pitture, ma, per ragioni tecniche od economiche, il loro uso è per il momento limitato a casi speciali.

13.1 ALLUMINIO

È il metallo che ha trovato il massimo impiego quale pigmento. Viene messo in vendita in due tipi fondamentali: galleggiante (detto anche fogliante, dall'inglese « leafing ») e non galleggiante (o non fogliante, dall'inglese « non-leafing »); tipi che sono molto differenti per caratteristiche e comportamento per cui vengono trattati separatamente, come si vedrà in seguito.

I procedimenti per la produzione dell'alluminio sotto forma di pigmento sono molto diversi dai tradizionali e meritano un cenno un po' più dettagliato. I pigmenti di alluminio vengono ottenuti mediante suddivisione finissima dell'alluminio di elevata purezza, 99,9%. Il metodo originale, ormai superato, consisteva nella sminuzzatura di fogli di alluminio sottile ricotto, dello spessore di 15 micron, entro un mulino a martelli, azionati da un sistema di camme. Dopo molte ore di trattamento l'alluminio veniva ridotto in forma pigmentaria, ossia di lamelle del diametro di qualche decina di micron e dello spessore di 0,2 - 0,4 micron.

Durante tutto il trattamento l'alluminio veniva lubrificato con circa il 3% di acido stearico per prevenire l'appiccicamento tra le fogliette d'alluminio, per facilitare il movimento della massa attraverso la camera del mulino e soprattutto per impartire la capacità di galleggiare alle particelle. Al termine della macinazione la polvere veniva « lucidata », ossia fatta passare attraverso spazzole di seta rotanti che, costringendo le lamelle a strofinarsi l'una sull'altra, ne miglioravano la brillantezza ed il potere galleggiante (per i tipi galleggianti).

Data la lunghezza del procedimento, ne sono stati sviluppati altri due, più rapidi, basati sull'impiego di mulini a palle. Il processo Hametag, tedesco, consiste nella macinazione a secco di alluminio, previamente atomizzato, in atmosfera con un contenuto di ossigeno inferiore all'8% per prevenire la possibilità di esplosione. Anche in questo caso necessita l'aggiunta

dell'acido stearico quale lubrificante. Il processo Hall, americano, consiste invece in una macinazione ad umido in presenza, oltre che di lubrificante, anche di un solvente ad elevato punto di infiammabilità, come l'acquaragia minerale (« white spirit ») o solvente nafta, in modo da eliminare il pericolo di esplosione senza ricorrere ad una atmosfera particolare, come nel processo Hametag. L'adozione del processo Hall di macinazione ad umido ha anche portato alla produzione e vendita di « paste di alluminio ». Si tratta di polveri già bagnate dal solvente usato per la macinazione dell'alluminio, usualmente al 65 - 75% di alluminio secco, che ne facilitano il maneggio.

Volendo ottenere polveri di alluminio mediante il processo Hall è necessario allontanare il solvente per mezzo della distillazione sotto vuoto. È altresì possibile spostare il solvente usato originariamente per la macinazione dell'alluminio con solventi diversi, ad es. xilolo, ed in effetti questo metodo è impiegato per la produzione delle paste di alluminio in xilolo.

Il metodo di atomizzazione dell'alluminio, consistente nella spruzzatura in fini goccioline del metallo fuso con aria o vapore, serve praticamente soltanto a preparare polvere di alluminio sufficientemente fine da poter essere caricata nei mulini a palle, oppure per alluminotermia, ecc.; come pigmento il suo uso è limitato agli stucchi metallici, specie per carrozzeria, in cui una granulometria fine è di scarsa importanza.

Alluminio galleggiante o « leafing »

La denominazione inglese è però invalsa in tutte le lingue. Si definisce galleggiante, o « leafing », l'alluminio in forma pigmentaria che, disperso in un adatto veicolo per pitture, tende sempre a galleggiare sulla superficie, disponendosi parallelamente ad essa, sia nella massa di pittura che nel film applicato. Questa proprietà deriva sia dalla forma a scagliette dell'alluminio che dal bagnamento con lubrificante effettuato durante la fabbricazione.

La tensione superficiale tra le singole scagliette d'alluminio ed il liquido circostante è sufficientemente alta da farle galleggiare, nonostante la densità del metallo (2,7) sia sensibilmente superiore a quello dei comuni veicoli per pitture (intorno ad 1). La capacità di galleggiamento dei pigmenti di alluminio è facilmente e rapidamente misurata mediante un metodo empirico sviluppato dalla Aluminium Company of America (Alcoa).

Per quanto riguarda le dimensioni delle particelle, queste vengono misurate mediante setacciatura che, dopo l'introduzione degli allumini in pasta, è normalmente eseguita ad umido, bagnando l'alluminio con acquaragia minerale o solvente nafta. Vengono di solito rilevati i residui ai setacci da 100 e 325 mesh, corrispondenti a 1550 e 16500 maglie per cm² rispettivamente.

Strettamente collegato alle dimensioni delle particelle ed al potere galleggiante è il potere coprente. Questo viene determinato versando il pigmento di alluminio in quantità pesata in una vaschetta rettangolare contenente acqua distillata. La vaschetta è in acciaio ed ha i bordi rettificati e paraffinati, in modo che l'acqua distillata contenuta si disponga con menisco convesso. Mediante due regoli in vetro scorrevoli sui bordi rettificati ed attraversanti tutta la

luce della vaschetta, si costringono tutte le scagliette d'alluminio ad accostarsi, formando uno strato continuo monolamellare, o specchio. Si misurano le dimensioni dello specchio formato, e si rapportano al quantitativo inizialmente pesato, ottenendo così il potere coprente in cm² per grammo. Lo stesso metodo di misura è impiegato per determinare lo spessore delle particelle, confrontando il potere coprente di due pigmenti di alluminio a parità di residuo al setaccio.

I pigmenti di alluminio aventi particelle più grossolane sono anche i più brillanti, anche se meno coprenti; mentre i più fini appaiono più grigiastri, anche se sono molto coprenti.

I pigmenti d'alluminio galleggianti vengono impiegati nelle pitture sia con scopi decorativi che protettivi. Le funzioni decorative dell'alluminio si basano sul suo elevato potere riflettente e sulla sua elevata coprenza. Più importanti sono le funzioni protettive, in cui il pigmento d'alluminio si comporta da agente di riflessione del calore, da pigmento anticorrosivo e da agente impermeabile ai gas.

Nelle pitture riflettenti del calore l'alluminio è normalmente legato con resine di cumarone-indene, resistenti sino a i 500, e con resine di silicone per usi che richiedano una resistenza sino a 5000. Come pigmento anticorrosivo svolge egregiamente la sua funzione di anodo di sacrificio nei confronti dell'acciaio sia in applicazioni terrestri che navali.

La capacità di formare un film pressoché continuo di scagliette di alluminio gli fa conferire alle pitture che lo contengono caratteristiche di scarsa permeabilità ai gas, ed in particolare all'umidità, per cui viene anche largamente usato nelle pitture protettive di fondo per legno, per esterno, ecc.

L'alluminio leafing nella maggioranza dei casi tende a perdere una parte del potere galleggiante nel tempo in conseguenza di un lento, ma graduale bagnamento delle scagliette da parte del veicolo. Ne deriva un ingrigimento del tono inizialmente brillante dell'alluminio. Inoltre, in presenza di leganti con forte contenuto di umidità, tende a reagire con quest'ultima formando idrogeno gassoso, che provoca ringonfiamento e talvolta esplosione dei contenitori.

La polvere di alluminio è facilmente incendiabile, data la natura molto finemente suddivisa del metallo. In caso di incendio non deve mai essere spenta con acqua, che, reagendo con l'alluminio formerebbe idrogeno e contribuirebbe a propagare la fiamma, ma con estintori a polvere o con sabbia.

Alluminio non galleggiante o « non-leafing »

La denominazione inglese è invalsa nelle altre lingue. L'alluminio non galleggiante differisce dal tipo galleggiante soltanto per il fatto che, mediante aggiunta di agenti tensioattivi, il metallo viene reso facilmente bagnabile dal veicolo delle pitture. In pratica ciò viene ottenuto o mediante sostituzione dell'acido stearico con altro lubrificante durante la macinazione; oppure, meglio, dai tipi di alluminio galleggianti mediante aggiunta di opportuni bagnanti. Quest'ultimo procedimento è stato oggetto di svariati brevetti.

Naturalmente ai tipi non galleggianti di pigmenti d'alluminio non si applicano i metodi di controllo del potere galleggiante o del potere coprente prima descritti. Il potere coprente viene

misurato, come per i comuni pigmenti, in base alla forza colorante. Dei tipi non galleggianti interessano soltanto quelli a granulometria più fine corrispondenti cioè ai tipi standard ed extra-fine « leafing ».

Il principale impiego dei pigmenti d'alluminio non galleggianti è nelle finiture cosiddette metallizzate o policromatiche, ed in quelle ad effetto martellato. Anche come pigmento anticorrosivo l'alluminio non galleggiante trova un notevole impiego.

13.2 ZINCO IN POLVERE

Lo zinco metallico in polvere è un pigmento blu-grigio costituito essenzialmente dal metallo finemente suddiviso, contenente come impurezza principale l'ossido di zinco. Al giorno d'oggi è ottenuto distillando lo zinco metallico e facendo condensare i vapori in adatti condensatori, dai quali viene periodicamente raschiato. Lo zinco in polvere è un pigmento di densità variabile da 7,0 a 7,1 a seconda del contenuto in zinco metallico (90 – 92% sino a 95 - 97%). Le dimensioni delle particelle sono normalmente contenute tra 5 e 10 micron, anche se comprendono particelle superiori ai 20 micron ed inferiori ad 1; la forma delle particelle è solitamente sferica.

Lo zinco metallico in polvere è principalmente usato come pigmento anticorrosivo per acciaio, disperso nei più svariati leganti, nelle cosiddette « pitture ricche in zinco » (zinc rich paints). Le eccellenti proprietà anticorrosive dello zinco, che offre all'acciaio su cui è applicato una protezione catodica veramente efficace, sono però strettamente legate alla proporzione di zinco metallico presente nella pittura. Infatti, per ottenere una perfetta chiusura del circuito elettrico nella pila galvanica formata dal catodo acciaio e dall'anodo zinco, è necessario che tutte (o la maggior parte) le particelle di pigmento siano in contatto elettrico tra di loro e con il substrato.

L'esperienza ha dimostrato che queste condizioni si verificano solo con una percentuale in peso di zinco metallico compresa tra il 92 ed il 95% della pittura essiccata, corrispondente ad una concentrazione di pigmento in volume tra il 65 e l'80%.

Tra i leganti i più usati sono: soluzioni di resine polistireniche, epossidiche, poliuretaniche, viniliche e clorocaucciù. Tra le applicazioni è interessante segnalare quella dei cosiddetti « protettivi temporanei » del metallo sabbiato (shop primers), che vengono applicati in cantiere immediatamente dopo la sabbiatura, e resistono senza ulteriore protezione sino a 12 mesi all'esterno. Essi consentono tuttavia le operazioni di taglio e saldatura della lamiera, ed in definitiva rappresentano la sabbiatura sulle singole parti e non sulla costruzione finita, cosa ben più lunga e costosa.

Una menzione a parte meritano le pitture ricche in zinco in cui il legante organico è sostituito da soluzioni di silicati solubili. Nei tipi originali la pittura a base di silicato alcalino e zinco metallico veniva applicata sulla superficie metallica, ed indurita successivamente mediante lavaggio con acidi inorganici, ad es. fosforico. Oggi sono disponibili sia silicati alcalini ad elevato contenuto di SiO₂, i quali, una volta miscelati con lo zinco metallico ed applicati, non necessitano di un postindurimento, come pure silicati organici.

In entrambi i casi il film che si forma consiste essenzialmente di silicato di zinco che tiene in sospensione l'eccesso di zinco metallico: in pratica si ha una galvanizzazione a freddo dell'acciaio. I film ottenuti sono estremamente resistenti ai solventi organici; meno resistenti agli agenti chimici aventi pH sensibilmente scostato dalla neutralità, dato il carattere anfotero dello zinco. Oltre che per pitture, lo zinco in polvere è largamente usato in metallurgia.

13.3 BRONZO IN POLVERE

Nonostante il nome, i pigmenti denominati bronzi in polvere sono in effetti costituiti da ottone, ossia da leghe rame-zinco, il cui contenuto in rame varia, a seconda della tonalità oro, dal 70 al 95%. Questi pigmenti vengono ottenuti con gli stessi procedimenti in uso per l'alluminio in polvere, al quale inoltre somigliano per le dimensioni granulometriche e per le caratteristiche di galleggiamento.

Sono anche messi in commercio sotto forma sia di polveri che di paste in idrocarburi. I pigmenti di bronzo in polvere sono usati per scopi puramente decorativi, e raramente, nelle pitture; molto diffuso è invece l'impiego, specie dei tipi molto fini, nell'industria degli inchiostri da stampa.

13.4 RAME IN POLVERE

È costituito da rame puro finemente suddiviso, ottenuto sia per macinazione in mulini a martelli, come per l'alluminio, per i tipi galleggianti, sia per via elettrolitica, per i tipi non galleggianti. Nel primo caso le particelle hanno forma lamellare, nel secondo forma sferica cristallina (dendritica); le dimensioni sono al solito contenute tra 10 e 20 micron.

Il rame in polvere trova impiego nell'industria delle vernici grazie ad una sua specifica proprietà: la velenosità nei riguardi di organismi viventi animali