UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

I saponi metallici di Zn, Cu e Pb nelle stesure pittoriche: struttura, reazioni chimiche e parametri chimico-fisici implicati nella loro formazione

Relatore: Prof. Alfonso Zoleo

Laureando: Mattia Rampin

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Indice

1. **Introduzione ai saponi metallici** 2
2. **Composizione della pittura** 3
   - **2.1 Leganti** 4
3. **Scopo della tesi** 6
4. **Formazione dei saponi metallici** 7
   - **4.1 Umidità** 12
   - **4.2 Temperatura** 15
   - **4.3 Luce** 16
   - **4.4 Concentrazione di acido** 16
5. **Conclusioni** 18
6. **Bibliografia** 19

1. Introduzione ai saponi metallici

I saponi metallici sono una serie di composti che rientrano nella categoria dei sali dei carbossilati metallici, i quali presentano una formula del tipo $(RCOO)_xM$ dove M^{x+} è uno ione metallico (molto spesso zinco, rame, piombo …) e R è una lunga catena alchilica (che nei saponi è satura mentre nei carbossilati può avere qualsiasi funzionalità, come le insaturazioni). Queste caratteristiche fanno si che questo tipo di sali sia insolubile in solventi acquosi, ma molto solubile in solventi apolari **(1).**

Dal punto di vista industriale, vengono prodotti mediante reazione di idrolisi basica, ma se il catione è un metallo pesante (come quelli precedentemente menzionati), i metodi più utilizzati per la sintesi sono:

- metodo di precipitazione, mediante il quale una soluzione idroalcolica di un sale del catione metallico solubile viene fatto reagire con una soluzione alcalina di un acido grasso solubile, dando vita ad una reazione di "trans-saponificazione" (il sapone che si forma, altamente idratato, si deposita sul fondo)

  $$MSO_4 + 2(RCOO)Na \rightarrow (RCOO)_2M + Na_2SO_4 \quad [1]$$

- metodo di fusione, mediante il quale a temperatura compresa tra i 180 e i 300 °C, vengono fatte reagire direttamente soluzioni di acido carbossilico con i rispettivi ossidi, idrossidi e carbonati del metallo considerato **(1)**

  $$2RCOOH + MO \rightarrow (RCOO)_2M + H_2O \quad [2]$$
  $$2RCOOH + M(OH)_2 \rightarrow (RCOO)_2M + 2H_2O \quad [3]$$
  $$2RCOOH + MCO_3 \rightarrow (RCOO)_2M + H_2O + CO_2 \quad [4]$$

I saponi metallici sono utilizzati in svariati ambiti, come quello cosmetico e della produzione di detergenti, a causa della loro diversa solubilità e interazione con solventi polari e apolari. Inoltre sono utilizzati come farmaci, come agenti lubrificanti e come catalizzatori. Infine, la loro presenza è stata anche identificata nei film pittorici di numerosi dipinti, iniziando a rivestire un ruolo importante anche nell'ambito dei beni culturali **(1)**. Ad oggi è noto che questo tipo di composti (rinvenibili anche in altri manufatti, come ad esempio ornamenti metallici) si formano prevalentemente nei dipinti a olio, mentre sono molto più rari dove il legante è composto da tuorlo d'uovo o da cera d'api. Inoltre, è stato documentato che tali sali si formano maggiormente laddove sono presenti centri metallici come Zn, Pb e Cu, mentre sono meno frequenti con centri metallici dei gruppi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi (K, Ca, Mg…). **(2)**

2. Composizione della pittura

La maggior parte delle tecniche pittoriche si basa sull'applicazione di una miscela di pigmento in polvere disperso in un legante. Il pigmento è una sostanza colorata (di solito di origine inorganica) che viene finemente frantumata prima di essere mescolata con il legante. Il legante è invece una sostanza organica allo stato liquido, che presenta una certa viscosità, e che serve a ospitare il pigmento disperso in esso **(3).**

Esistono una grandissima varietà di pigmenti che sono stati utilizzati nel corso del tempo, ma quelli su cui sarà posta particolare attenzione sono quelli costituiti da zinco, piombo e rame, i quali sono presenti in minerali che danno una colorazione bianca, verde-azzurra oppure giallo-rossa. In tabella vengono riportati i pigmenti più importanti per ognuno dei tre metalli **(3)**:

Tabella 1 La tabella riassume le principali informazioni sui pigmenti più importanti di Zn, Cu e Pb e il periodo in cui sono stati impiegati. Le informazioni sono state tratte da (3)

Nome del pigmento	**Formula chimica**	**Periodo di utilizzo**	**Caratteristiche principali**
Idrocerussite (bianco di piombo)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Antica Grecia – XIX secolo	Nella tecnica a olio è compatibile con tutti i pigmenti e con l'olio di lino forma un film molto compatto
Bianco di zinco	ZnO	Dal XIX secolo	Ha una buona resistenza alla luce ma non agli agenti atmosferici, sembra acceleri lo scolorimento di pigmenti organici sintetici
Azzurrite	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Antico Egitto – XVII secolo	Stabile alle normali condizioni ambientali, tende a diventare di colore verde sotto l'azione dell'umidità
Blu egiziano	$CaCuSi_4O_{10}$	Antico Egitto – 400 d.C.	Pigmento usato in alternativa all'azzurrite e molto più stabile al degrado.
Malachite	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Antico Egitto – XIX secolo	Ha le stesse condizioni di stabilità dell'azzurrite, ma in aggiunta annerisce se riscaldato.
Verderame	$Cu(OAc)_2 \cdot xCu(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dall'antico Egitto	Ha uno scarso potere coprente.
Verde smeraldo	$Cu(OAc)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$	Fine 1700 – XIX secolo	Tossico per la presenza dell'arsenico, ha un colore verde brillante ma è piuttosto instabile.
Massicot	PbO (rombico)	Periodo greco - romano	Pigmento giallo velenoso, usato nelle tecniche a olio e come antiruggine.
Giallo di Napoli	$Pb_3(SbO_4)_2$	Dall'antico Egitto	Presenta varie tonalità e tende ad annerirsi alla presenza di vapori solfidrici.
Giallo di piombo	$Pb_2SnO_4 \mid PbSn_2SiO_7$	Tardo Medioevo	Molto utilizzati entrambi i tipi nelle tecniche a fresco e ad olio.
Litargirio	PbO (tetragonale)	Civiltà antiche	È stabile alla luce ma non alla temperatura.

Minio	Pb_3O_4	Dall'antica Grecia	Viene ottenuto a partire dal litargirio o dall'idrocerussite.

2.1 Leganti

Tra i leganti più utilizzati vi sono gli oli siccativi a componente glicerolipidica, formati da miscele di trigliceridi di acidi grassi e, in parte, da acidi grassi insaturi liberi. I più utilizzati in ambito pittorico sono: l'olio di lino (ricavato dal "*Linus usitatissimum*"), l'olio di noci (estratto dalla "*Junglas Regia*") e l'olio di Tung, estratto dai semi di *"Aleurites Fordii"* (questo viene anche detto "olio di legno di Cina", è ricco in acido eleostearico, un acido grasso triinsaturo simile all'acido linolenico) **(3).**

Acido grasso	**Olio di lino**	**Olio di noci**	**Olio di Tung**
Acido miristico	Tracce	-	Non presemte
Acido palmitico	6-7%	3-7%	2,6%
Acido stearico	3-6%	1-3%	4,8%
Acido oleico	14-24%	9-30%	6,6%
Acido linoleico	14-19%	57-76%	7,1%
Acido linolenico	48-60%	2-16%	Tracce
Acido eleostearico (α+β)	Non presente	Non presente	67,7% (α) + 11,7% (β)

Tabella 2 La tabella riporta la composizione acidica dei tre oli principali utilizzati come leganti in ambito pittorico. L'olio di Tung, essendo così ricco di acidi grassi insaturi coniugati, è particolarmente suscettibile ai processi di ossidazione e polimerizzazione.

Una volta che l'olio viene mescolato con il pigmento e viene steso, inizia a subire un processo di essiccamento, dovuto a reazioni a catena di tipo radicalico, influenzate dalla presenza di ossigeno, luce, ioni metallici e spessore del film pittorico. In particolare, se si analizza nel dettaglio il processo di degrado subito dall'olio di lino:

- in un primo stadio tende ad assorbire ossigeno fino al 30% del suo peso, il quale viene impiegato in una reazione di ossidazione che va ad estrarre un -H da un gruppo metilenico, dando vita ad un radicale che viene stabilizzato per risonanza;

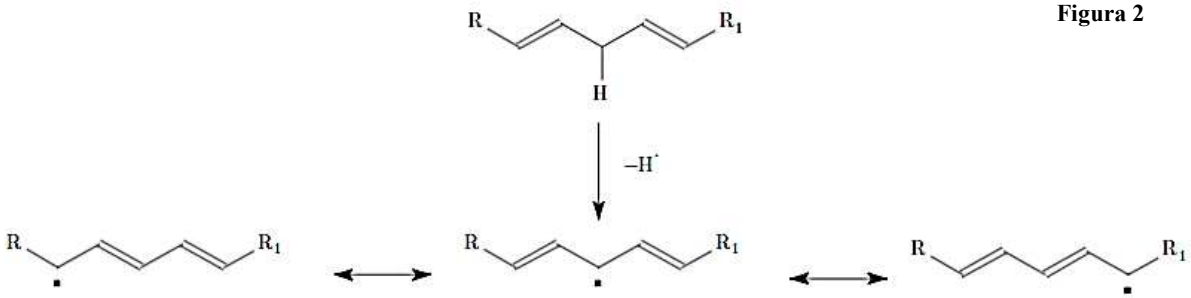


Figura 2

- dopo 48-72h, mediante combinazione dei radicali bisallilici con l'ossigeno molecolare, inizia la formazione di idroperossidi e perossidi che determinano una propagazione della catena di radicali;

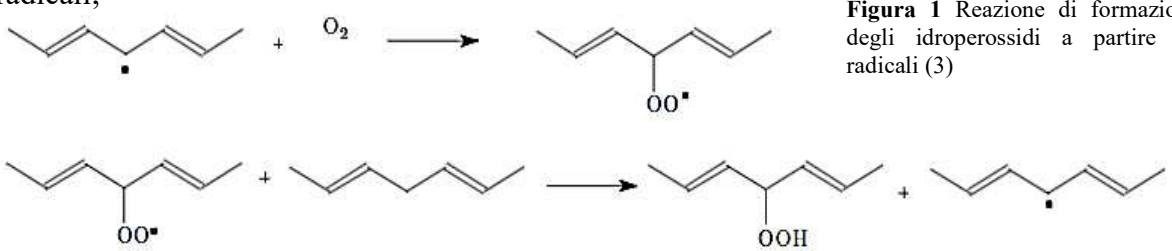


Figura 1 Reazione di formazione degli idroperossidi a partire da radicali (3)

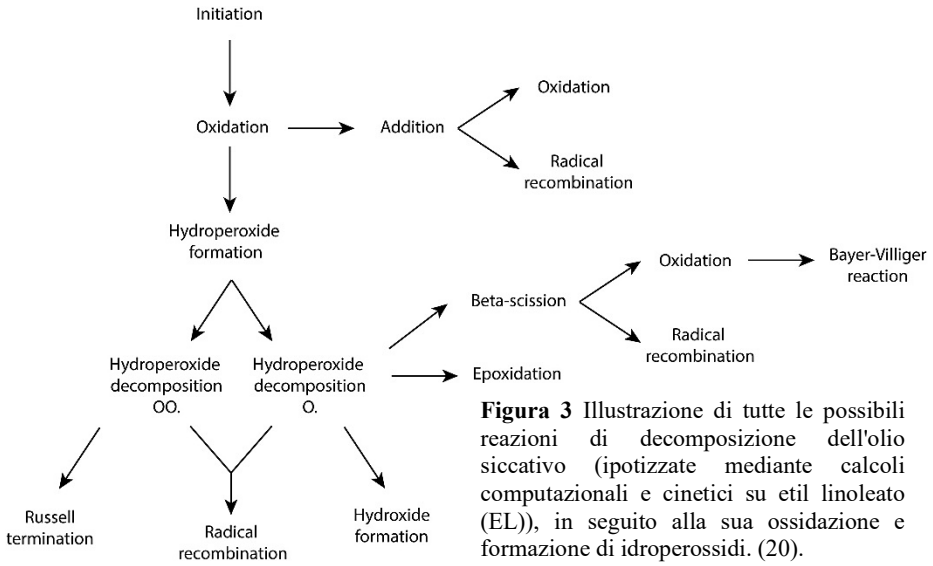


Figura 3 Illustrazione di tutte le possibili reazioni di decomposizione dell'olio siccativo (ipotizzate mediante calcoli computazionali e cinetici su etil linoleato (EL)), in seguito alla sua ossidazione e formazione di idroperossidi. (20).

- data l'instabilità elevata dei radicali perossidici, questi ultimi reagiscono in maniera molto rapida polimerizzando e generando una struttura reticolata denominata linossina, modificando la viscosità del film pittorico e il suo indice di rifrazione.

Macroscopicamente, la formazione di tale reticolo genera un essiccamento progressivo degli oli, lasciando all'interno delle maglie polimeriche una certa frazione di trigliceridi liquidi e semisolidi che fungono da agenti plastificanti, dando flessibilità e resistenza meccanica. Parallelamente, possono avvenire processi di degrado caratterizzati da reazioni di frammentazione delle catene di acidi grassi, dando vita ad acidi dicarbossilici (come l'acido azelaico), oppure a aldeidi e chetoni volatili. **(3, 20)**

Non è semplice stabilire il tempo necessario per la completa polimerizzazione del film pittorico, ma si stima che siano necessari dagli 80 ai 100 anni almeno; macroscopicamente, questo processo (i cui stadi sono stati sopra illustrati) si manifesta con un indurimento progressivo del layer, connesso ad un aumento dell'indice di rifrazione. Inoltre, con l'avanzare del degrado e la formazione di composti idrofili, si osserva una maggiore penetrazione dell'acqua, che insieme all'idrolisi della frazione di trigliceridi, genera le cosiddette protrusioni **(3).**

Alcuni fattori possono però accelerare il processo di degrado del film pittorico come l'umidità, la maggiore esposizione alla luce, la temperatura, la concentrazione di gruppi acidi della miscela legante-pigmento. Questi fattori verranno indagati durante la trattazione delle varie classi di saponi metallici che verranno successivamente esposte.

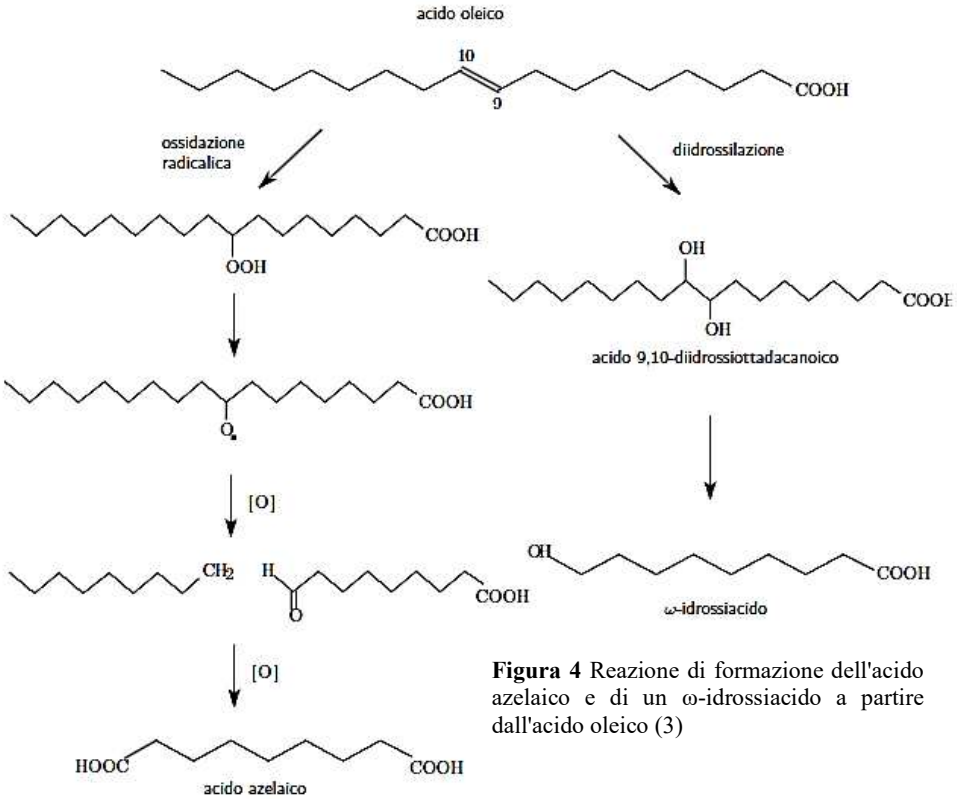


Figura 4 Reazione di formazione dell'acido azelaico e di un ω-idrossiacido a partire dall'acido oleico (3)

3. Scopo della tesi

È noto che nel corso del tempo le stesure pittoriche subiscono un processo di degrado che porta alla formazione di protrusioni. Queste protrusioni sono state solo di recente attribuite alla formazione e alla presenza di specie chimiche note come saponi metallici, il cui processo di formazione è ancora poco conosciuto. Dalle indagini effettuate si è visto come queste specie chimiche siano presenti soprattutto in quegli strati pittorici che presentano pigmenti a base di zinco, piombo e rame mescolati con oli siccativi come l'olio di lino. Scopo di questo lavoro di ricerca è quello di organizzare le informazioni già in nostro possesso sui saponi metallici di zinco, piombo e rame al fine di fornire un quadro più completo sui processi che portano alla loro formazione e all'organizzazione strutturale di questi composti; inoltre, verranno analizzati quei parametri chimico-fisici che concorrono alla loro formazione (come umidità, temperatura, concentrazione di gruppi acidi, luce, ...).

4. Formazione dei saponi metallici

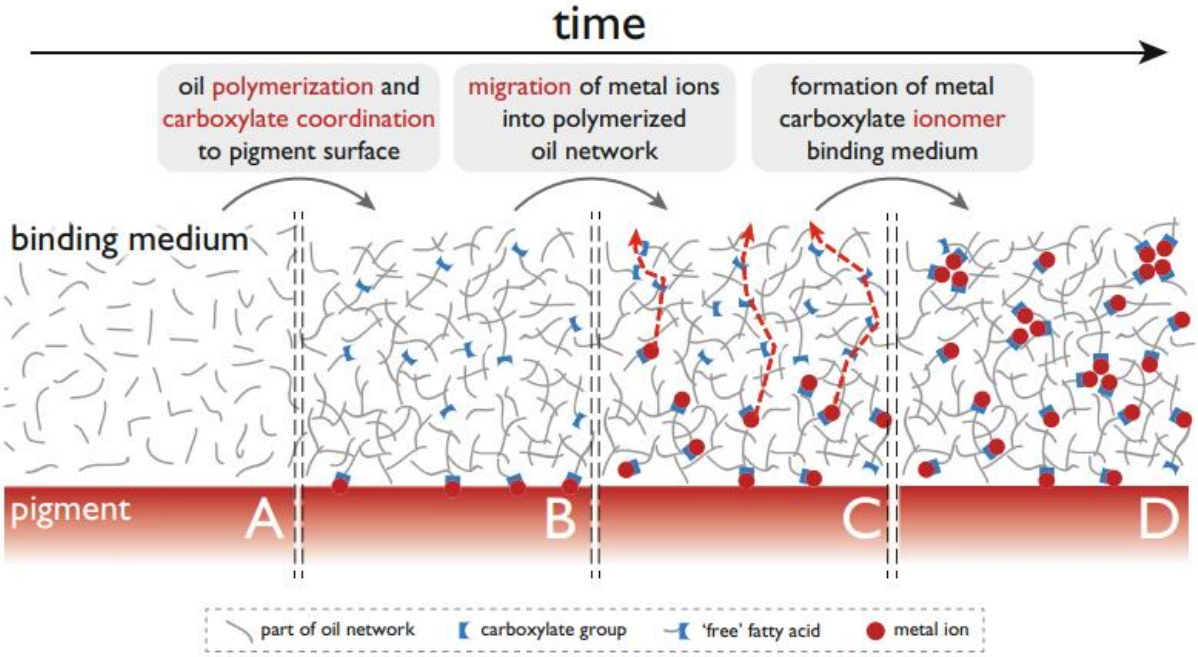


Figura 5 L'illustrazione mostra i differenti passaggi all'interfase tra il mezzo legante e il pigmento. Inizialmente (A) si formano acidi grassi liberi per mezzo di processi di autossidazione del mezzo legante, successivamente queste funzioni carbossiliche interagiscono con la superficie del pigmento estraendo uno ione metallico (B). I carbossilati del metallo si diffondono dalla superficie del pigmento al mezzo legante (C+frecce rosse) e, nel lungo periodo (D) formano un sistema ionomerico. (4)

Inizialmente, al momento della stesura della pittura, essa chimicamente si presenta come una sospensione del pigmento nel mezzo legante. A seguito di processi di invecchiamento a carico del legante precedentemente descritti, i TAG (triacilgliceroli) di cui è composto l'olio siccativo vengono idrolizzati ad acidi grassi, oppure questi si formano per reazioni di ossidazione radicalica. L'aumento di acidi carbossilici all'interno del mezzo legante fa sì che questi gruppi (Figura 5-step B) inizino ad interagire con il pigmento, adsorbendosi sulla superficie dei grani presenti **(4)**. In particolare, calcoli teorici di DFT (riportati in Tabella 3) che hanno preso in considerazione diverse possibili reazioni di saponificazione fra ossido di zinco e acido acetico, indicano come più probabile un processo dove l'acido libero reagisce direttamente alla superficie dell'ossido di zinco, perché il protone acido può essere accettato dall'O dello ZnO, e il modello coordinativo suggerisce una coordinazione bidentata a ponte, tipica dei leganti come il gruppo carbossilico che godono di più di un atomo donatore. Inoltre, quando una ulteriore molecola di acido grasso viene fatta reagire con il cluster, appare termodinamicamente favorita la formazione di una struttura in cui quattro molecole di acido grasso si coordinano a due centri di Zn^{2+}, stabilizzandoli maggiormente rispetto a una reazione diretta tra due molecole in coordinazione bidentata sullo stesso ione. Lo stesso calcolo computazionale ipotizza come il modello coordinativo non vari all'aumentare della lunghezza della catena, mantenendo all'incirca costante l'energia di formazione **(5).**

Per il rame, invece, l'estrazione può avvenire sia tramite reazioni di complessamento (con la formazione di specie dimeriche o polimeriche), sia tramite reazioni di ossidoriduzione, nelle quali lo ione Cu^{2+} viene trasformato in Cu^{+}. Queste due possibili vie di estrazione sono state confermate da studi di suscettività magnetica su strati pittorici di malachite, azzurrite e verderame con olio di lino, riportando come composizione del layer una presenza del 20% di specie monomeriche dello ione Cu^{2+}, un 40% di specie dimeriche di Cu^{2+} (la cui ulteriore conferma è stata data dall'osservazione

all'EPR del picco corrispondente all'accoppiamento antiferromagnetico dei centri di rame su miscele di verderame e olio siccativo **(18)**) e la restante parte come un mix di specie di Cu^{+} **(6)**.

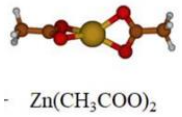
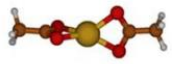
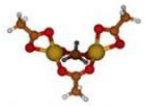
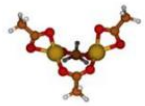
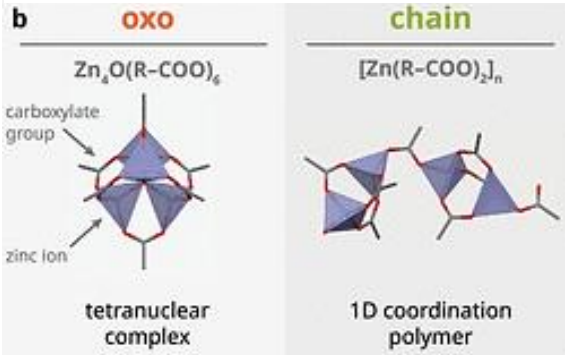
Reazione	**Energia di formazione**	**Struttura del complesso**
$2CH_3COOH + (ZnO)_{42} \cdot 4H_2O \rightarrow Zn_{41}O_{42} \cdot 4H_2O(+2H) + Zn(CH_3COO)_2$ [5]	$\Delta E = -32{,}8\ kcal/mol$	
$2CH_3COO^- + (ZnO)_{42} \cdot 4H_2O \rightarrow [Zn_{41}O_{42} \cdot 4H_2O]^{2-} + Zn(CH_3COO)_2$ [6]	$\Delta E = 11{,}4\ kcal/mol$	
$4CH_3COOH + (ZnO)_{42} \cdot 4H_2O \rightarrow Zn_{40}O_{42} \cdot 4H_2O(+4H) + Zn_2(CH_3COO)_4$ [7]	$\Delta E = -80{,}4\ kcal/mol$	
$4CH_3COO^- + (ZnO)_{42} \cdot 4H_2O \rightarrow [Zn_{40}O_{42} \cdot 4H_2O]^{4-} + Zn_2(CH_3COO)_4$ [8]	$\Delta E = 70{,}5\ kcal/mol$	

Tabella 3 La tabella riporta le possibili reazioni di estrazione di uno ione Zn2+ dalla superficie del pigmento. I calcoli energetici sono stati ottenuti mediante applicazione della teoria del funzionale di densità (DFT) (5). Come si può notare, la reazione più favorevole dal punto di vista termodinamico è la [7].

Il piombo forma sempre dei complessi, inizialmente a numero di coordinazione variabile; questo perché la fase complessivamente si può ancora classificare come liquida, mostrando un ampio disordine rispetto alla fase solida che è possibile ottenere solo portando il fluido a temperature molto basse, generando quella che viene denominata "fase vetrosa" **(7)**.

Se il rilascio di ioni metallici da alcuni pigmenti è molto più lento della generazione di acidi grassi saturi liberi (sia all'interno dello strato di vernice che in uno adiacente), potrebbe essere che gli ioni metallici migrino attraverso il mezzo legante con un meccanismo di salto ionico, reagendo con gli acidi grassi saturi liberi abbastanza rapidamente e impedendo l'accumulo di una concentrazione di carbossilati metallici legati al mezzo legante polimerico sufficientemente elevata da poter essere rilevata con la spettroscopia FT-IR (in questo scenario, particolarmente probabile per i pigmenti a base di piombo, ci si aspetta di rilevare solo saponi metallici cristallini) **(4)**.

Figura 6 Struttura tridimensionale dei complessi ionomerici per Zn2+; come si può notare essi si differenziano anche per i picchi che compaiono negli spettri FT-IR



Successivamente, i complessi dei metalli iniziano a diffondersi all'interno del legante, dando vita ad aggregati (step D in Figura 5). Essendo la dissociazione degli ioni metallici dalla superficie del pigmento e la successiva migrazione attraverso il mezzo legante polimerizzato dei processi spontanei, essi procedono finché molti dei gruppi carbossilici liberi non si legano agli ioni metallici. Questi cationi fungono da centri di reticolazione (cross-link) coordinandosi con i gruppi carbossilato presenti nel polimero e danno vita a quella che

viene denominata come rete polimerica ionomerica (proprio perché il polimero è sostenuto, nella reticolazione, anche da legami ionici) **(4)**.

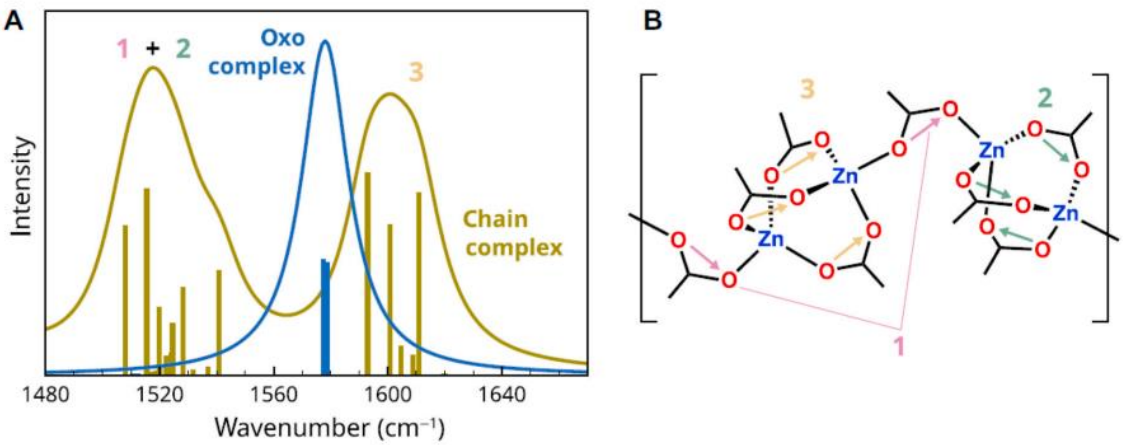


Figura 7 Spettri ATR-FTIR dei complessi oxo e chain, i quali mostrano i picchi relativi agli stretching che si possono osservare in ciascuno dei due complessi. Nella figura a fianco sono indicati con numeri e frecce colorate i picchi di stretching e i legami ai quali corrispondono. La figura è tratta da (16).

In particolare, studi sui saponi di zinco hanno dimostrato come all'interno del film pittorico possono essere presenti due tipologie di ionomeri:

$$4ZnO + 6RCOOH \rightarrow Zn_4O(RCOO)_6 + 3H_2O \qquad [9]$$

$$nZnO + 2nRCOOH \rightarrow [ZnR(COO)_2]_n + nH_2O \qquad [10]$$

La reazione [9] forma un complesso tetranucleare denominato "oxo-complesso", mentre la [10] forma un complesso denominato "chain-complesso" che ha una struttura lineare. All'interno dei leganti pittorici è di solito presente una percentuale di entrambi questi complessi, che possono interconvertire solo quando si trovano sotto forma di ionomeri, secondo la seguente reazione (che non avviene dopo la cristallizzazione) **(8)**:

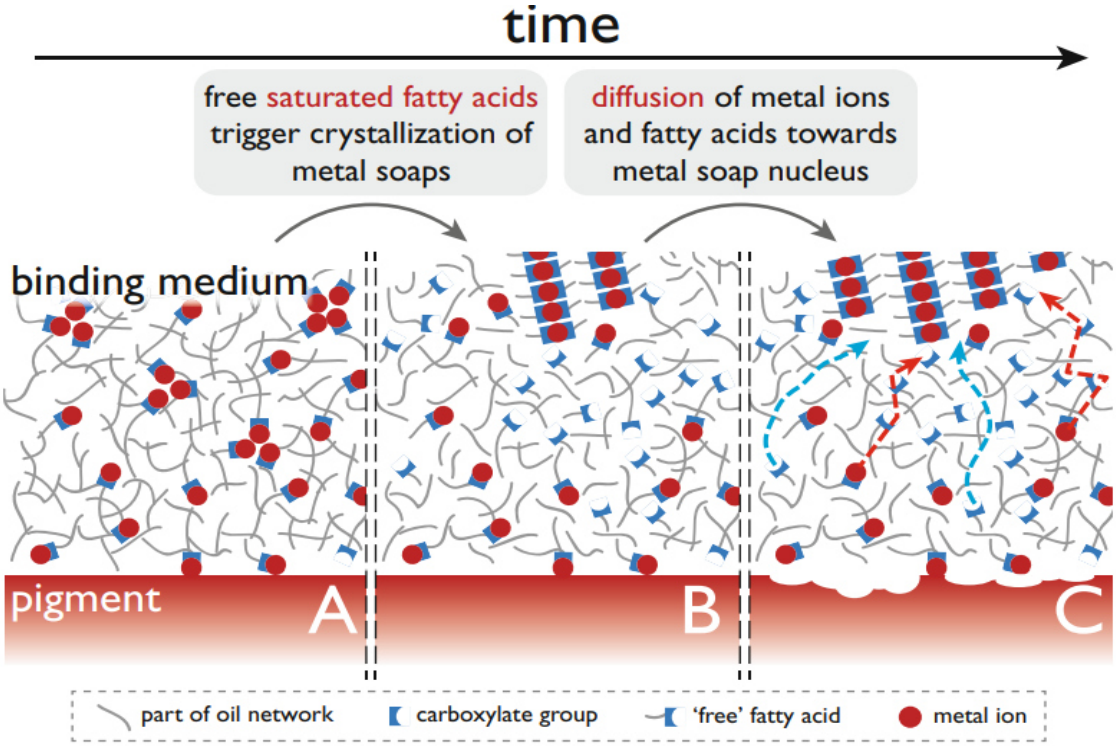
$$Zn_4(RCOO)_6 + 2RCOOH \leftrightarrow [Zn(RCOO)_2]_4 + H_2O \qquad [11]$$

Poiché Zn^{2+} e Cu^{2+} devono coordinarsi con almeno due gruppi carbossilati per bilanciare la loro carica, formano efficacemente ulteriori legami trasversali tra le sezioni della catena polimerica **(18, 19)**. Sebbene questi legami siano più facilmente dissociabili, a temperatura ambiente determinano un aumento della rigidità del mezzo legante, completando uno degli stadi che portano alla nascita di protrusioni. La formazione di strutture simili a ionomeri nei leganti per pittura a olio è stata confermata anche dall'interpretazione delle ampie bande relative allo stretching del legame tra carbossilato e metallo spostate verso numeri d'onda più alti rispetto a quelle osservate in campioni di sapone metallico puro, spesso osservati negli spettri FTIR di pitture a olio mature **(4).**

Il numero di complessi ionomerici che possono essere formati in un mezzo legante completamente polimerizzato è limitato dalla frazione del contenuto totale di acidi grassi nell'olio di lino. Questi sono spesso saturi come l'acido stearico e palmitico, naturalmente presenti nell'olio di lino, oppure diacidi (come l'acido azelaico), formati a seguito di processi ossidativi. La frazione di acidi grassi saturi nell'olio di lino è solitamente compresa tra il 7 e il 13%. Nel caso di adsorbimento di gruppi carbossilici sui pigmenti, il numero massimo di legami è limitato dalla superficie disponibile del

pigmento, la quale dipende dal rapporto in peso pigmento/olio e dalla granulometria media delle particelle di pigmento **(4)**.

Figura 8 Vengono illustrati i processi di accrescimento delle reti ionomeriche e della formazione delle fasi cristalline dei saponi metallici. Per prima cosa il mezzo ionomerico (A) subisce un processo di degrado ad opera degli acidi grassi liberi (B), infine si formano grandi aggregati di sapone metallico (C). Le frecce tratteggiate illustrano la diffusione di ioni metallici (rossi) e di acidi grassi saturi liberi (blu) verso l'aggregato di sapone metallico cristallino in crescita. Figura tratta da (4).



Le reti ionomeriche sono potenzialmente stabili per lunghi periodi di tempo. Quando non sono presenti altre concentrazioni significative di ioni carichi negativamente e il numero di gruppi carbossilici nel sistema raggiunge un valore costante in un film di vernice completamente essiccato, non si verifica alcun movimento netto di ioni metallici attraverso il sistema una volta che tutte le funzionalità carbossilate sono legate agli ioni metallici. Affinché si formino saponi metallici cristallini in un sistema ionomerico, una frazione significativa dei legami esterei nei trigliceridi che compongono l'olio siccativo deve essere idrolizzata (oppure il sistema deve essere esposto a una fonte esterna di acidi grassi, ad esempio cera d'api), poiché la concentrazione di acidi grassi saturi liberi nell'olio essiccante liquido è piuttosto bassa **(4)**.

Un'altra ipotesi sull'inizio della cristallizzazione dei saponi metallici a partire dalla rete ionomerica è l'interazione diretta tra gli esteri dei trigliceridi e gli ioni metallici (che possiamo considerare come acidi di Lewis). Infatti in questi sistemi la coordinazione dei metalli non è ben definita, e questo porta a pensare che anche le porzioni carboniliche degli esteri possano legarsi transitoriamente allo ione metallico. Gli acidi di Lewis come gli ioni piombo, zinco e rame riducono la densità elettronica del legame carbonilico dell'estere, destabilizzando il legame C−O che collega l'acido grasso alla catena principale del glicerolo. Questa destabilizzazione rende l'estere più soggetto all'idrolisi. Il sistema tenderà a mostrare una cristallizzazione spontanea dei saponi metallici e la velocità con cui la cristallizzazione si verifica effettivamente dipende in parte dalla barriera energetica che deve essere superata affinché le prime "unità" di sapone metallico si uniscano e formino un nucleo cristallino.

Nel caso della formazione di saponi metallici a catena lunga in stesure pittoriche a olio, la principale forza motrice per la cristallizzazione è probabilmente l'allineamento della catena alchilica che porta a massimizzare le interazioni di Van der Waals, poiché gli ioni metallici sono già coordinati da gruppi carbossilati (sebbene questa coordinazione potrebbe non essere ideale) **(4)**.

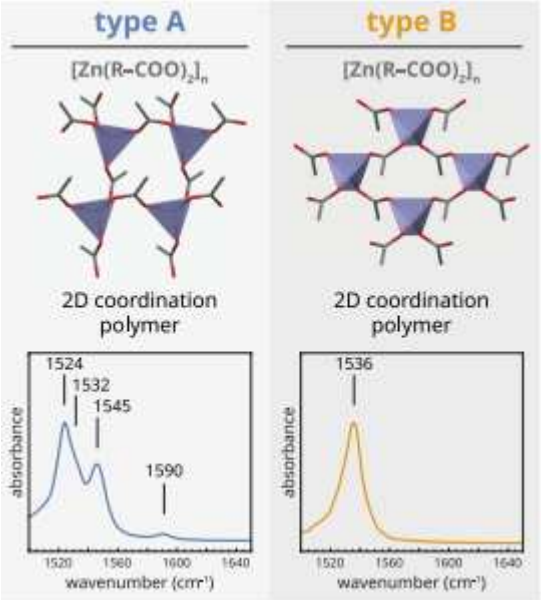


Figura 9 Struttura tridimensionale dei due polimorfi cristallini dei sali di Zn^{2+} (8). In figura si può notare come essi presentino differenti picchi quando sono sottoposti ad analisi con spettroscopia FT-IR

Una volta avviato il processo di cristallizzazione con la formazione di nuclei di cristallizzazione, l'ulteriore crescita è limitata dal processo di diffusione (infatti quando le concentrazioni locali di ioni metallici e acidi grassi in prossimità dei saponi metallici cristallini diminuiscono, si crea un gradiente di concentrazione che causa una diffusione netta di tali componenti verso la fase cristallina).

Durante la cristallizzazione, i saponi di zinco presentano due polimorfi differenti:

- TIPO A nel quale viene ottimizzata la coordinazione del carbossilato di zinco;
- TIPO B nel quale viene ottimizzato l'impacchettamento della catena di acidi grassi.

Entrambe queste strutture hanno la stessa formula bruta, $[Zn(RCOO)_2]_n$, differenziandosi solo per l'organizzazione spaziale dei costituenti **(8).**

Anche per quanto riguarda il piombo, esso si presenta sotto forma di due polimorfi cristallini, osservati ciascuno solo con determinati tipi di acidi grassi legati al centro metallico:

- struttura A con una coordinazione emidiretta (nella quale tutti gli atomi di O sono diretti in uno solo dei due emisferi di cui è formata la sfera di coordinazione);
- struttura B con una coordinazione olodiretta (con una distribuzione più omogenea) **(7)**

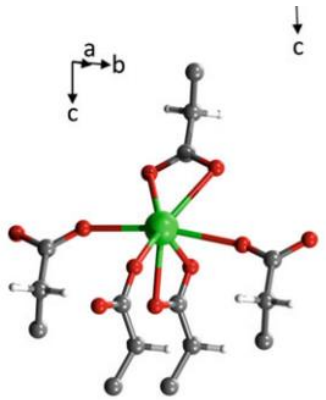


Figura 10 Struttura trimidmensionale con coordinazione emidiretta (7)

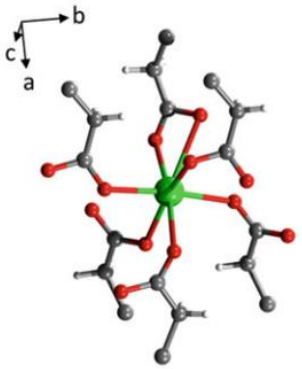


Figura 11 Struttura tridimensionale a coordinazione olodiretta (7)

I complessi del rame presentano una fase di cristallizzazione parzialmente differente e non risentono allo stesso modo dei fattori precedentemente elencati, ma si formano a partire da un'ulteriore reazione dei complessi con l'ossigeno (la quale verrà discussa successivamente) o tramite interazione fotochimica **(6).**

Riassumendo, quindi, la formazione dei saponi metallici è un processo complesso che si svolge in più fasi; quest'ultime sono complessivamente simili per tutti gli ioni metallici considerati, ma possono differire nelle strutture intermedie. Si andranno ora ad analizzare quei fattori che possono accelerare la formazione di tali composti, come l'umidità, la presenza di aria, la luce, la temperatura e la quantità di acidi grassi liberi disponibili nel layer pittorico.

4.1 Umidità

L'umidità può rivestire un ruolo determinante nell'accelerare la formazione dei saponi metallici nei film pittorici. Per indagare il ruolo che essa svolge, sono stati condotti studi sia su film pittorici a base di olio di lino (il più usato tra i leganti) e ZnO, che olio di lino e pigmenti a base di piombo.

Per quanto riguarda i saponi di zinco, il monitoraggio del degrado della pittura è avvenuto sotto due condizioni principali: umidità ambientale e bassa umidità (0,7%), analizzando le variazioni di tre parametri principali mediante l'utilizzo della spettroscopia ATR FT-IR:

- A_{totale} ossia l'area sottesa al picco di stretching del legame Zn-COO (misurato in unità di assorbanza)
- A_{oxo}/A_{totale} ossia la frazione di complesso "oxo" sul totale (misurato come rapporto tra l'area della banda di stretching associata al complesso e quella associata alla A_{totale})
- A_{1625}/A_{totale} ossia il grado di distorsione di catena **(8)**

Dai grafici si può notare come A_{totale} aumenti in entrambi i casi all'inizio del processo di degrado, per poi (in condizioni di umidità ambientale) raggiungere un plateau intorno ai 2000 min (c), mentre a bassa umidità la curva sembra continuare a crescere: poiché la maggior parte di gruppi carbossilici si origina a partire dai siti dove inizialmente erano presenti doppi legami nella catena alchilica, è probabile che una bassa concentrazione di acqua (e, quindi, una bassa percentuale di umidità) favorisca lo spostamento dell'equilibrio verso i prodotti (in quanto la formazione dei carbossilati e dei gruppi carbossilici genera molecole d'acqua che possono essere utilizzate per continuare il processo). Passando al secondo parametro (d), si può notare come la frazione di complesso ionomerico oxo diminuisca in entrambi i casi (a discapito della specie ionomerica chain); tuttavia, in

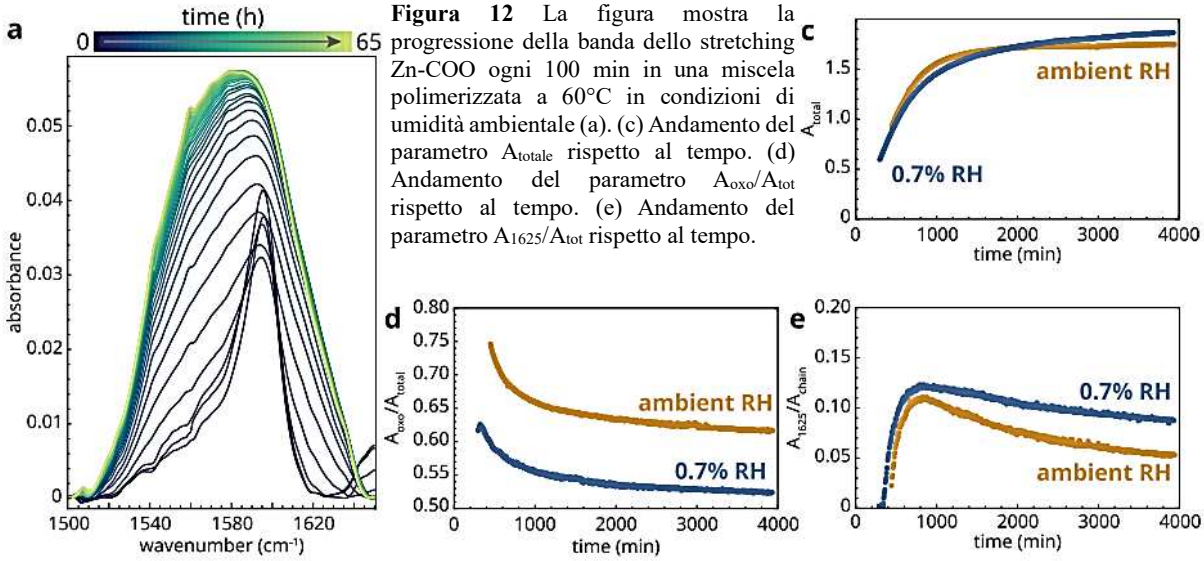


Figura 12 La figura mostra la progressione della banda dello stretching Zn-COO ogni 100 min in una miscela polimerizzata a 60°C in condizioni di umidità ambientale (a). (c) Andamento del parametro A_{totale} rispetto al tempo. (d) Andamento del parametro A_{oxo}/A_{tot} rispetto al tempo. (e) Andamento del parametro A_{1625}/A_{tot} rispetto al tempo.

condizioni di umidità ambientale, la sua presenza iniziale e dopo 4000 min di degrado rimane notevolmente più alta (circa 62%) che in condizioni di scarsa umidità (50%), evidenziando come il complesso oxo sia favorito dalla presenza di acqua. Per finire, si può notare come il terzo parametro (e) presenti un andamento crescente su scale temporali brevi, mentre si abbia una diminuzione a lungo termine. Questo può far supporre che, nel momento della sua formazione, il complesso chain presenti un certo grado di disordine e che la sua ottimizzazione dal punto di vista spaziale richieda del tempo. In condizioni di scarsa umidità si raggiunge quasi un plateau, che può essere spiegato supponendo

una diminuzione del grado di mobilità del polimero. Se si osserva poi complessivamente lo spettro IR (Figura 14) relativo all'invecchiamento delle vernici a base di zinco, si può notare come vi sia una diminuzione della banda relativa allo stretching C=O degli esteri (rispettivamente 1000-1300 cm^{-1} e 1738 cm^{-1}), un aumento della banda relativa allo stretching asimmetrico Zn-COO (1520-1540 cm^{-1}) e la comparsa delle bande caratteristiche delle due specie cristalline A e B (rispettivamente 1524-

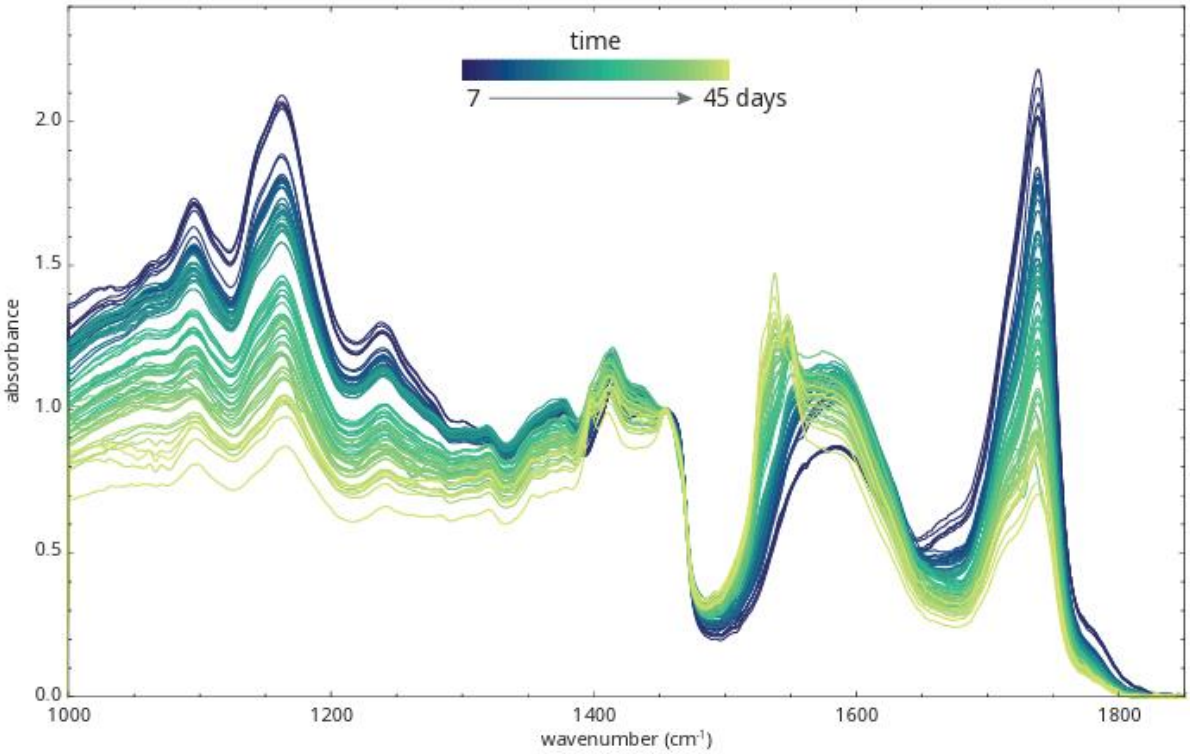
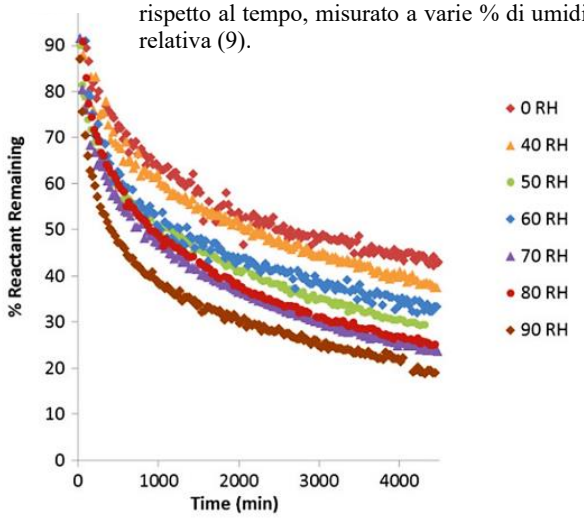


Figura 14 Panoramica di tutti gli spettri ATR-FTIR registrati durante l'invecchiamento, per 45 giorni, di vernice ZnO-LO a 60 °C e 99% di umidità relativa su vernice in polvere. Gli spettri sono stati spostati rispetto alla linea di base e normalizzati all'assorbanza a 1455 cm^{-1}.

1545 cm^{-1} e 1536 cm^{-1}), anche se sovrapposte, e quindi difficili da quantificare **(8)**.

Per quanto riguarda, invece, i carbossilati di piombo, da studi condotti su NMR in stato solido (possibile perché il ^{207}Pb è NMR attivo), si evidenzia come la quantità di reagente disponibile per la reazione di cristallizzazione del sapone metallico sia strettamente dipendente dall'umidità relativa alla quale il film pittorico viene sottoposto (maggiore è l'umidità e minore è la quantità di reagente disponibile) **(9).**

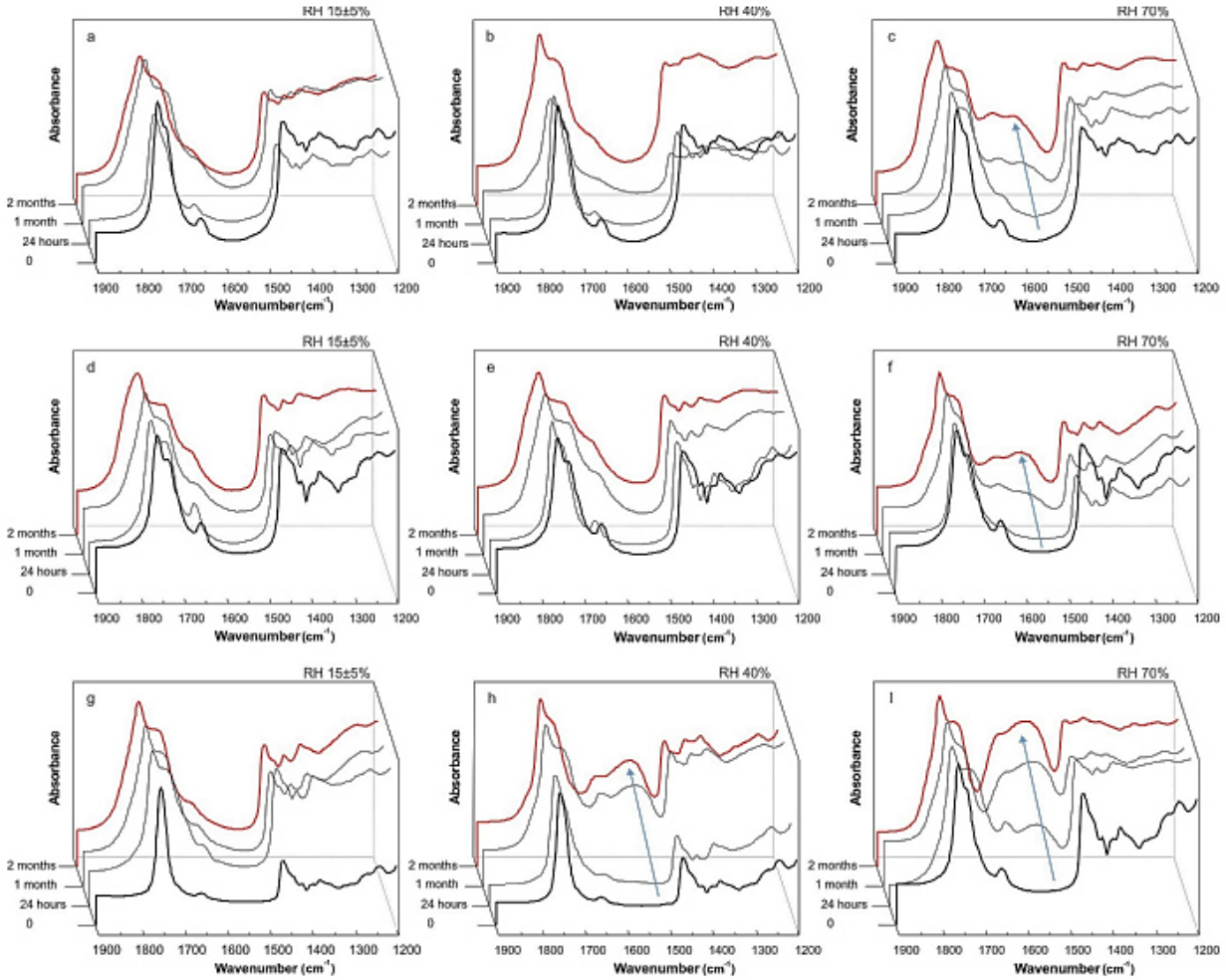
Figura 13 Percentuale di reagente rimanente rispetto al tempo, misurato a varie % di umidità relativa (9).



Mediante analisi di spettroscopia FTIR condotta su campioni di olio di lino e tre diversi pigmenti di piombo (minio, bianco di piombo e giallo di piombo/stagno) in diverse condizioni di umidità relativa (15%, 40% e 70%) si è notato come, in condizioni di alta umidità, il campione di minio presentasse la banda di stretching relativa al carbossilato a 1545 cm^{-1} già dopo qualche ora e quella relativa allo stretching simmetrico (1416 cm^{-1}) dopo appena tre ore.

Inoltre, col passare del tempo, la banda di stretching asimmetrico del carbossilato è aumentata in intensità e si è allargata in misura sempre maggiore, cosa che invece si è osservata a partire solo dalla seconda settimana per quanto riguarda i campioni di bianco e giallo di piombo (1578 cm^{-1}) nelle stesse condizioni. Sia in condizioni di alta umidità che di umidità intermedia, per tutti e tre i campioni si è notata una decrescita (dipendente ovviamente sia dal tempo che dalla percentuale di umidità) della banda relativa allo stretching del doppio legame C=C (1654 cm^{-1}) relativo alle catene alchiliche insature dell'olio di lino. Questo fa supporre che un aumento di umidità relativa sia determinante per aumentare il numero di gruppi carbossilici liberi per la reazione con lo ione Pb^{2+}, perché la reazione di autossidazione del mezzo legante viene accelerata, dando vita non solo ad acidi mono o dicarbossilici, ma anche a numerosi sottoprodotti (come mostrato in Figura 2) che possono condizionare la velocità di formazione dei saponi di piombo. In condizioni di scarsa umidità, invece, si è potuto notare come la presenza della banda identificativa dei carbossilati metallici sia comparsa solamente dopo due mesi di esposizione (Figura 15a-d-g), nonostante la presenza di bande correlate

Figura 15 Spettri FITR (regione 1900–1200 cm^{-1}) di bianco di piombo e olio di lino in a) 15 ± 5% RH, b) 40% RH, c) 70% RH; giallo piombo-stagno e olio di lino in d) 15 ± 5% RH, e) 40% RH, f) 70% RH; minio e olio di lino in g) 15 ± 5% RH, h) 40% RH, i) 70% RH; i carbossilati di piombo sono indicati dalla freccia (10).



agli stadi iniziali del processo di autossidazione (stretching C=O a 1710 cm^{-1} e allargamento a 1723 cm^{-1}dovuto a una diminuzione della lunghezza della catena alchilica, connessa alla possibilità di formare un maggior numero di legami a idrogeno). Questo ci conferma che l'umidità possa accelerare le reazioni di autossidazione e di formazione dei carbossilati di piombo, anche se non è probabilmente

la causa scatenante dei processi di degradazione radicalica (che si sa essere attribuibili a inneschi di tipo termico o fotochimico) **(10).**

Sebbene il rame non sembri essere particolarmente interessato dall'umidità, alcuni autori in letteratura suggeriscono che, **(6)** a contatto con l'aria, i complessi di rame(II) vengono coinvolti in una reazione redox con l'ossigeno atmosferico che si articola prima in una decarbossilazione dei leganti del complesso, e in un secondo stadio nel quale il radicale alchilico generato reagisce con O_2 per formare un perossido radicale, che innesca una reazione di polimerizzazione radicalica. In altri casi, invece, il rame estrae un protone dal legante, riducendosi a Cu^+.

4.2 Temperatura

Anche la temperatura può essere un fattore determinante nella formazione dei carbossilati metallici che danno vita poi ai saponi metallici. In particolare, studi cinetici condotti su campioni di vari ossidi di piombo e trioleina (che possiamo considerare come un componente dell'olio di lino), hanno dimostrato come, anche in assenza di acqua, la reazione di saponificazione avveniva in maniera molto più rapida quando si passava da una temperatura iniziale di 100°C (nel primo campione) a 180°C (nell'ultimo campione). In particolare, nel campione a 180°C, l'80% del campione risultava essere interessato dalla reazione di saponificazione dopo appena 30 minuti, confermando come aumentando la temperatura, la velocità di reazione aumenta. È chiaro, però, che questo dato va interpretato rispetto al contesto, perché a differenza dei campioni dello studio che presentavano un sostanziale grado di purezza, il film pittorico può presentare un maggior grado di impurezze, dovuto anche ai costituenti del pigmento e alle componenti dell'olio siccativo (che non è unicamente composto di trioleina) **(11)**.

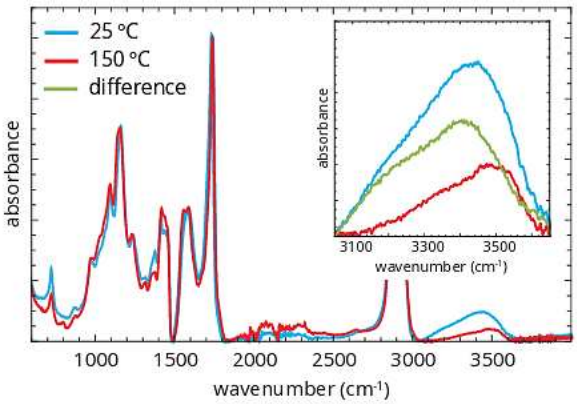


Figura 17 Confronto degli spettri ATR-FTIR di film di vernice ZnO-LO a temperatura ambiente (RH ambiente) e a 150 °C, che mostrano una forte diminuzione della banda larga O-H nella regione 3100-3600 cm^{-1}. L'inserto mostra un ingrandimento di questo intervallo di numeri d'onda e uno spettro di differenza, che indica che una grande frazione della banda di vibrazione O-H può essere attribuita all'acqua.(8)

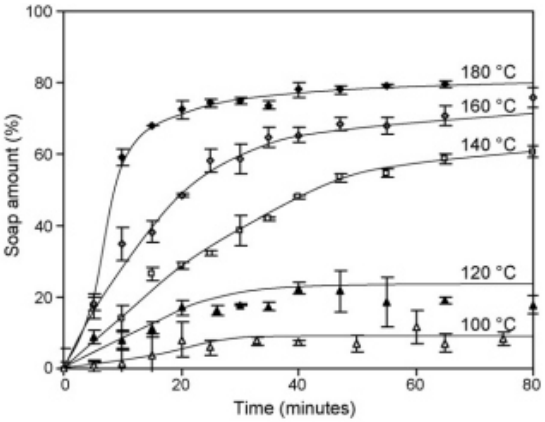


Figura 16 Grafico che mostra l'andamento della cinetica di saponificazione di una miscela di PbO e trioleina anidri. La reazione è stata eseguita a varie temperature e le bande mostrano l'errore associato a ciascun punto, acquisito con almeno 3 ripetizioni (11)

Si può però osservare come anche nello studio relativo ai campioni di olio di lino e ossido di zinco lasciati essiccare a due temperature differenti, lo spettro IR ci confermi l'influenza che la temperatura ha nella formazione del carbossilato metallico, mediante una diminuzione sostanziale della banda relativa allo stretching O-H (probabilmente dovuto al consumo di acqua). Ciò può far supporre che la temperatura possa far aumentare la concentrazione di gruppi COOH disponibili, in quanto viene attivata la reazione di idrolisi dei TAG (triacilgliceroli), la quale consuma acqua e produce COOH **(8).**

4.3 Luce

Sebbene la luce sia un fattore importante, perché da essa può dipendere anche una iniziazione fotochimica del processo di autossidazione relativo all'olio siccativo usato come legante, non è stata particolarmente indagata come parametro influente, se non per i saponi di rame.

Da uno studio condotto su campioni di acetato e resinato di rame riprodotti nella stessa formulazione utilizzata nei dipinti rinascimentali ed esposta prima ad un degrado di 16h mediante lampada UV-LED (che corrisponde a circa 3000 anni di invecchiamento in condizioni normali) e poi a spettri UV-vis ed EPR si è potuto notare come la luce fosse un fattore scatenante la formazione dei saponi di rame, perché, analogamente a quanto successo con l'ossigeno atmosferico, il complesso di rame riceve energia sufficiente per effettuare una transizione LMCT che ha permesso poi la successiva scissione del complesso dimerico in unità monomeriche intermedie (isolate tramite EPR); il meccanismo viene proposto qui sotto:

$$[Cu^{II}(RCO_2)_4Cu^{II}](\alpha) \xrightarrow{hv} [Cu^{II}(RCO_2)_3Cu^{I}](\beta) + R^{\cdot} + CO_2 \qquad [12]$$

$$[Cu^{II}(RCO_2)_3Cu^{I}](\beta) \xrightarrow{hv} [Cu^{I}(RCO_2)_2Cu^{I}](\gamma) + R^{\cdot} + CO_2 \qquad [13]$$

$$[Cu^{I}(RCO_2)_2Cu^{I}](\gamma) + O_2 \rightarrow [Cu^{II}(RCO_2)_2O_2^{2-}Cu^{II}](\partial) \qquad [14]$$

Questi passaggi elementari che sono stati supposti per il meccanismo di reazione nella quale la luce ha il ruolo di attivatore del centro metallico per la reazione, sono stati in realtà condensati come passaggi avvenenti in un unico stadio (con gli intermedi che si possono considerare come altamente reattivi e quindi non rintracciabili) a causa dell'identificazione di punti isosbestici negli spettri di densità ottica effettuati (Figura 18). Questi punti sono considerati marker della presenza di due sole specie all'interno di un sistema chimico reagente, per cui il meccanismo precedentemente scritto può essere condensato in tal maniera **(12)**:

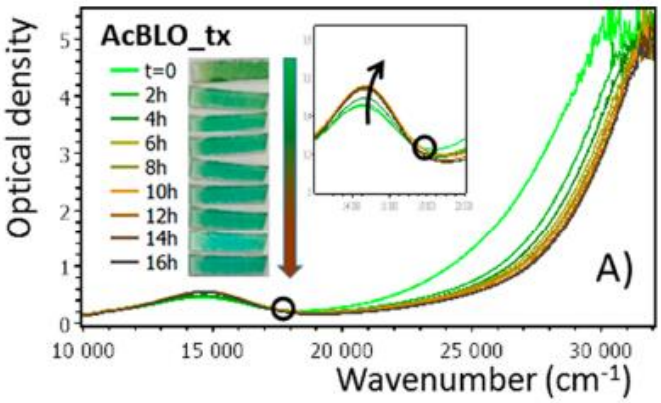


Figura 18 Evoluzione della densità ottica dei complessi di rame in BLO durante l'illuminazione a circa 415 nm: (A) acetato di rame (AcBLO). I punti isosbestici sono evidenziati da cerchi neri. L'inserto è uno zoom della banda d-d di AcBLO. Le frecce indicano le variazioni di densità ottica e di energia del massimo delle bande d-d. BLO (boiled linseed oil) è una variante dell'olio di lino, che viene cotto per migliorarne le proprietà applicative (12).

$$[Cu^{II}(RCO_2)_4Cu^{II}](\alpha) + O_2 \xrightarrow{hv} [Cu^{II}(RCO_2)_2O_2^{2-}Cu^{II}](\partial) + 2R^{\cdot} + 2CO_2 \qquad [15]$$

4.4 Concentrazione di gruppi acidi

Baji e altri **(13)** hanno analizzato l'effetto della concentrazione di gruppi acidi e hanno cercato di individuare una correlazione in merito alla formazione dei saponi metallici. Poiché analizzare un parametro come questo è, di fatto, molto complesso perché pochi sono i metodi che permettono di fornire una stima precisa della concentrazione (mentre tecniche come le semplici titolazioni o la spettroscopia ATR-FTIR sono limitate alla sola analisi qualitativa in quanto poco riproducibili e a scarsa sensibilità), gli autori hanno scelto di operare mediante metodo delle aggiunte standard di

quantità di acido sorbico, in relazione ad una presenza più o meno alta di pigmento (nel caso specifico di ZnO). Gli studi non sono stati condotti su altre miscele poiché solo per lo Zn, per ora, si dispone di tutte le strutture cristalline delle varie fasi di formazione del sapone metallico, mentre per le altre specie ci possono essere variazioni anche in base al tipo di pigmento utilizzato. Aggiungendo a campioni di olio di lino quantità note di pigmento **(13)** si è potuto notare come fino a una quantità nota di ZnO (0,44M) l'area relativa al picco di stretching del legame Zn-COO cresca linearmente, mentre oltre tale valore un aumento di ZnO non provochi sostanziali variazioni. Graficando tali risultati si è potuto utilizzare il punto angoloso presente per calcolare la concentrazione di gruppi carbossilici presenti e dal rapporto tra la quantità di gruppi carbossilici liberi e gruppi esterei (presenti in quanto l'olio di lino è anche composto da TAG), si è notato come il rapporto sia di circa 0,35. Questo risultato fa supporre che per ogni 3 unità esteree si formi un gruppo carbossilico libero, ossia un gruppo COOH per unità di triacilglicerolo. Dallo stesso studio, poi, si è potuto mettere in relazione il metodo con cui si ottengono i gruppi carbossilici e la quantità di umidità presente e si è scoperto che a percentuali di umidità bassa la reazione favorita è quella di autossidazione mentre ad alte percentuali di umidità è favorita l'idrolisi esterea. Inoltre, si è potuto notare come nel lungo periodo, la maggiore presenza di acqua possa stabilizzare o destabilizzare gli intermedi nelle varie strade dei percorsi di decomposizione del legante. Le stesse conclusioni riguardanti l'andamento lineare ottenuto con l'aggiunta di quantità di ZnO è stato raggiunto anche aggiungendo quantità note di acido sorbico (HSo) e graficando i risultati utilizzando il metodo delle aggiunte standard. Anche in questo caso il rapporto tra gruppi esterei e carbossilici è risultato, entro gli errori sperimentali, il medesimo, confermando il risultato precedentemente ottenuto e le sue conseguenze.

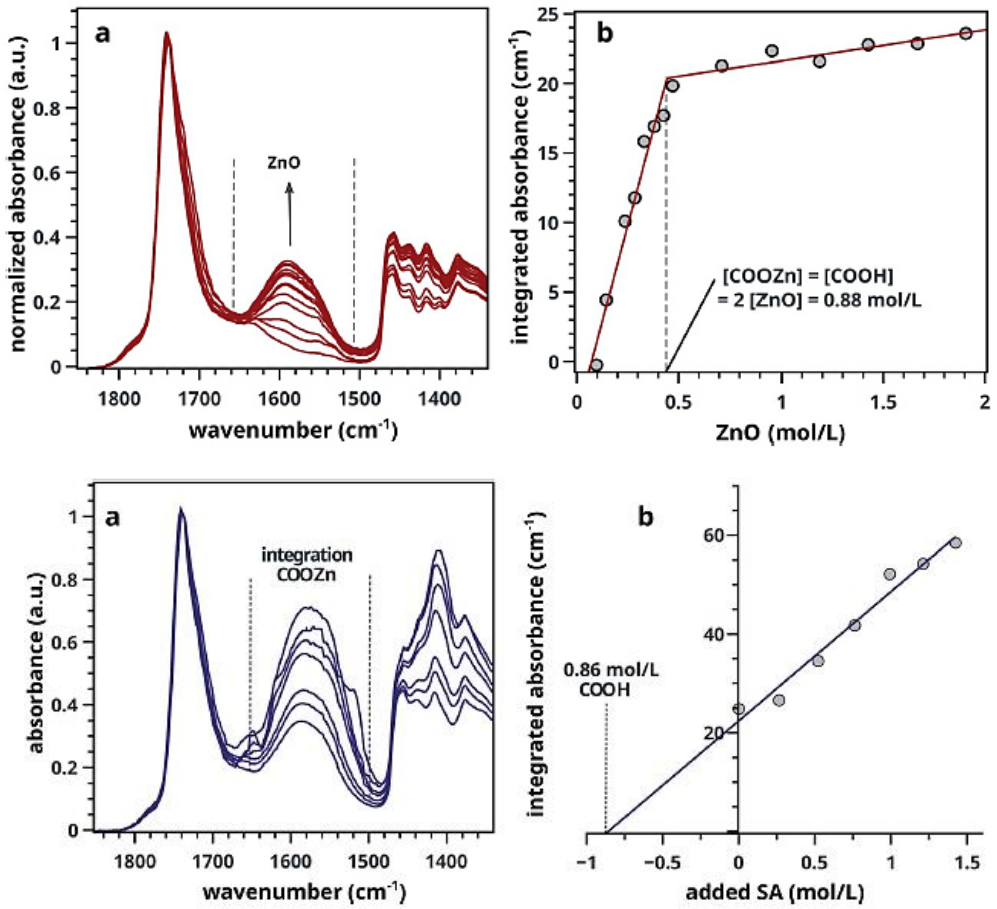


Figura 19 I grafici in rosso mostrano gli spettri normalizzati rispetto alla banda evidenziata al variare della concentrazione di ZnO e l'interpolazione per ricavare il punto angoloso necessario a ottenere il rapporto tra COOH e COOR. I grafici in blu rappresentano gli spettri IR normalizzati rispetto alla banda evidenziata e l'interpolazione con il metodo delle aggiunte standard di HSo che ha permesso di ricavare la concentrazione di gruppi COOH liberi. Ricavato da (13)

5. Conclusioni

Dall'analisi e dal raffronto tra i vari studi effettuati per i saponi metallici di Zn, Pb e Cu è emerso come il loro processo di formazione presenti delle analogie e che si possa riassumere in alcuni passaggi principali: una prima fase di degrado del mezzo legante, nel quale i TAG di cui è composto e gli acidi grassi subiscono processi di degrado dovuti a reazioni di autossidazione e polimerizzazione radicalica; una seconda fase di adsorbimento ed estrazione del centro metallico dai grani di pigmento al mezzo legante (operata da funzionalità carbossiliche generate nella prima fase), la formazione di specie ionomeriche e la successiva reticolazione e polimerizzazione di tali ionomeri seguita, infine, da un processo di cristallizzazione. Se, quindi, tutti i saponi metallici si formano seguendo queste fasi, è però emerso dai vari raffronti come le strutture intermedie presenti in ciascun passaggio differiscano a seconda della composizione del mezzo legante, ma soprattutto a seconda del centro metallico presente (e, quindi, del tipo di pigmento che sta subendo il processo di degrado). Infatti, si è evidenziato come lo zinco presenti differenti ionomeri e polimorfi cristallini a seconda della percentuale di umidità o della presenza più o meno elevata di acido, così come il rame formi prevalentemente dimeri e complessi a struttura di dimero a lanterna, mentre il Pb abbia strutture eptacoordinate. Inoltre, si è potuto constatare come siano presenti alcuni parametri che influenzano in maniera molto evidente la formazione di tali specie chimiche: l'umidità, per esempio, è responsabile non solo dell'aumento della formazione di determinati ionomeri dello zinco (i quali poi danno vita prevalentemente a un determinato polimorfo), ma è anche direttamente responsabile anche delle reazioni di ossidoriduzione dei centri metallici di Cu oppure della comparsa più rapida dei carbossilati di Pb. Anche l'analisi degli altri parametri ha fornito dati interessanti: la temperatura invece, gioca un ruolo cruciale nell'aumento della cinetica di saponificazione dei saponi di Pb e, diminuendo la presenza di H_2O, è responsabile di un aumento dei gruppi carbossilici e dell'innesco termico dei processi di degrado a carico del legante. La luce è risultata determinante nel dare avvio alle reazioni di degrado dei pigmenti a base di rame (in particolare acetato e resinato), in quanto permette agli elettroni del legante di effettuare una transizione verso un orbitale molecolare a carattere di metallo, formando un complesso in stato eccitato maggiormente reattivo verso la scissione a specie più stabili **(12)**. La concentrazione di gruppi acidi è, invece, risultata determinante nel correlare i processi di degrado a carico del legante con la percentuale di umidità relativa.

Da queste indagini risulta quindi chiaro che la formazione dei saponi metallici dipende in larga misura non solo dai costituenti del layer pittorico, ma anche dal luogo e dalla modalità di conservazione. La possibilità di poter conoscere non solo il loro processo di formazione, ma anche tutte i parametri che possono accelerarne la comparsa, è molto importante per la conservazione dei beni artistici e culturali e permetterà di sfruttare queste specie chimiche non solo come il punto di partenza per lo sviluppo di metodi di conservazione innovativi e non impattanti, ma anche di comprendere come la formazione degli stessi saponi metallici possa essere determinante nel conservare il film pittorico stesso **(17).**

6. Bibliografia

(1) Bossert R. G., *J. Chem. Edu.*, **1950**, January, 10-15

(2) Izzo F. C., Kratter M., Nevin A., Zendri E., *Chem. Open,* **2021**, 10, 904-921

(3) Casoli A., Colombini M. P., Matteini M., "La chimica dei materiali pittorici" in *Chimica per l'arte* , Campanella L. (Ed.), Zanichelli: Bologna, **2007**, 43-156

(4) Hernans J. J., Keune K., Van Loon A., Iedema P. D., "Toward a complete molecular model for the formation of metal soaps in oil paints" in *Metal Soaps in Art* , Casadio F., Keune K., Noble P., Van Loon A., Hendriks E., Centeno S. A., Osmond G. (Eds.), Springer, **2019**, 47-68

(5) Lubani J., De Angelis F., Meggiolaro D., Caterchini L., Fantacci S., *Molecules*, **2022**, 27, 3362

(6) Gunn M., Chottard G., Rivière E., Girerd J. J., Chottard J. C., *Studies in Cons.,* **2002**, 47, 12-23

(7) Martinez-Casado F. J., Rodriguez-Cheda J. A., Ramos-Riesco M., Redondo-Yélamos M. I., Cucinotta F., Fernandez-Martinez A., "Physiscochemistry of pure Lead(II) Soaps: Crystal Structures, Solid and Liquid Mesophases, and Glass Phases – Crystallographic, Calorimetric, and Pair Distribution Function Analysis" in *Metal Soaps in Art* , Casadio F., Keune K., Noble P., Van Loon A., Hendriks E., Centeno S. A., Osmond G. (Eds.), Springer, **2019**, 227-242

(8) Beerse M., Keune K., Iedema P., Woutersen S., Hernans J., *App. Pol. Mat.,* **2020**, 2, 5674-5685

(9) Catalano J., Murphy A., Yao Y., Zumbulyadis N., Centeno S. A. Dybowski C., "Understanding the Dynamics and Structure of Lead Soaps in Oil Paintings Using Multinuclear NMR" in *Metal Soaps in Art*, Casadio F., Keune K., Noble P., Van Loon A., Hendriks E., Centeno S. A., Osmond G. (Eds.), Springer, **2019**, 69-84

(10) Garrapa S., Koci E., Svarcovà S., Bezdicka P., Hradil D., *Microchem. J.*, **2020**, 156, 104842

(11) Cotte M., Checroun E., Susini J., Dumas P., Tchoreloff P., Besnard M., Walter P., *Talanta* , **2006**, 70, 1136-1142

(12) Alter M., Binet L., Touati N., Lubin-Germain N., Le Ho A. S., Mirambet F., Gourier D., *Inorg. Chem.,* **2019**, 58, 13115-13128

(13) Baij L., Chassouant L., Hernans J. J., Keune K., Iedema P. D., *RSC Adv.*, **2019,** 9, 35559

(14) Otero V., Sanches D., Montagner C., Vilarigues M., Carlyle L., Lopes J. A., Melo M. J., *J. of Raman Spect.,* **2014**, 45, 1197-1206 (**solo consultazione**)

(15) Russo S., Brambilla L., Thomas J. B., Joseph E., *Her. Science*, **2023**, 11:172

(16) Artesani A., *Mat. Chem. And Physics,* **2020,** 123640

(17) Cotte M., Checroun E., De Nolf W., Taniguchi Y., De Viguerie L., Burghammer M., Walter P., Rivard C., Salomé M., Janssens K., Susini J., *Studies in Cons.,* **2017**, 62, 2-23

(18) Punis R., Veronese M., Meneghetti M., Zoleo A., *Inorg. Chem.,* **2024**, 63, 4108-4119

(19) Punis R., Zoleo A., *Microchem. J.,* **2024**, 110303

(20) Orlova Y., Harmon R. E., Broadbelt L. J., Iedema P. D., *Prog. In Org. Coat.,* **2021**, 151, 106041