



SPETTROSCOPIA RAMAN PER DECIFRARE GLI INCHIOSTRI LOGWOOD

Questo studio esplora il potenziale della spettroscopia Raman per caratterizzare e differenziare inchiostri prodotti nel 19°-20° secolo. I modi vibrazionali delle componenti del logwood sono fortemente correlati ai sali inorganici adoperati, e producono impronte spettrali distintive per ciascun inchiostro. Analisi complementari HPLC-DAD-HRMS hanno confermato la presenza di composti organici specifici, supportando i risultati ottenuti con la spettroscopia Raman.

Introduzione

Gli inchiostri sono miscele complesse composte da un veicolo liquido, additivi e coloranti [1]. Tra questi, i coloranti rivestono un ruolo centrale poiché il loro degrado può causare fenomeni quali corrosione e sbiadimento nei manoscritti [2]. L'analisi dei coloranti non solo permette di sviluppare strategie mirate di conservazione [3, 4], ma offre anche preziose informazioni sulle tecnologie storiche di produzione [5, 6]. Il presente studio è incentrato sugli inchiostri a base di logwood (corteccia dell'albero brasiliano *Haematoxylum campechianum*), materiale introdotto in Europa nel 16° secolo e impiegato come fonte colorante per inchiostri a partire dalla fine del 18° secolo [7]. Queste formulazioni conobbero una rapida diffusione grazie al basso costo di produzione, all'ampia gamma cromatica e all'assenza dei fenomeni corrosivi tipicamente correlati all'impiego di inchiostri ferrogallici, trovando applicazione in opere di artisti di fama mondiale come Vincent van Gogh [8, 9]. Le ricette storiche riportano l'estrazione dei cromofori dalla corteccia in acqua bollente [5], con rilascio di ematosilina (incolore) che successivamente si ossida a emateina (rosso intenso). L'aggiunta di diversi sali inorganici favorisce poi la formazione di complessi metallici responsabili della colorazione; la formulazione storica era completata, infine, con l'inserimento di additivi. Nonostante alcuni studi abbiano indagato il comportamento spettroscopi-

co degli inchiostri logwood [8, 9], la correlazione diretta tra tali proprietà e la loro composizione molecolare rimane ancora inesplorata, così come le potenzialità derivanti dall'integrazione di approcci spettroscopici e cromatografici.

Metodologia

A seconda del sale inorganico adoperato, le formulazioni storiche (prima metà del 19° secolo) selezionate si suddividono in quattro categorie: allume (*Violet ink*, *Rouen ink*), allume/rame (*Bottger ink*, *Viedt ink*), cromo (*Runge ink*) e ferro (*Reinige ink*). Gli inchiostri sono stati riprodotti in laboratorio e applicati su vetro e carta per generare *mock-up* di riferimento [10]. Per indagare l'influenza delle ricette storiche sul profilo molecolare di inchiostri logwood, abbiamo sviluppato un protocollo basato sulla cromatografia liquida (HPLC-DAD-HRMS) e sulla spettroscopia Raman. La cromatografia è stata impiegata per caratterizzare la composizione molecolare, adoperando un protocollo analitico ottimizzato per l'analisi di inchiostri ferrogallici [3], mentre la spettroscopia Raman, scelta per la sua capacità di evidenziare le interazioni colorante-catione metallico, è stata preliminarmente ottimizzata testando differenti laser. Sono stati condotti test su stesure di un inchiostro modello per determinare i parametri di acquisizione ottimali per ciascuno dei tre laser disponibili. Successivamente, tali parametri sono stati applicati alle diverse formulazioni

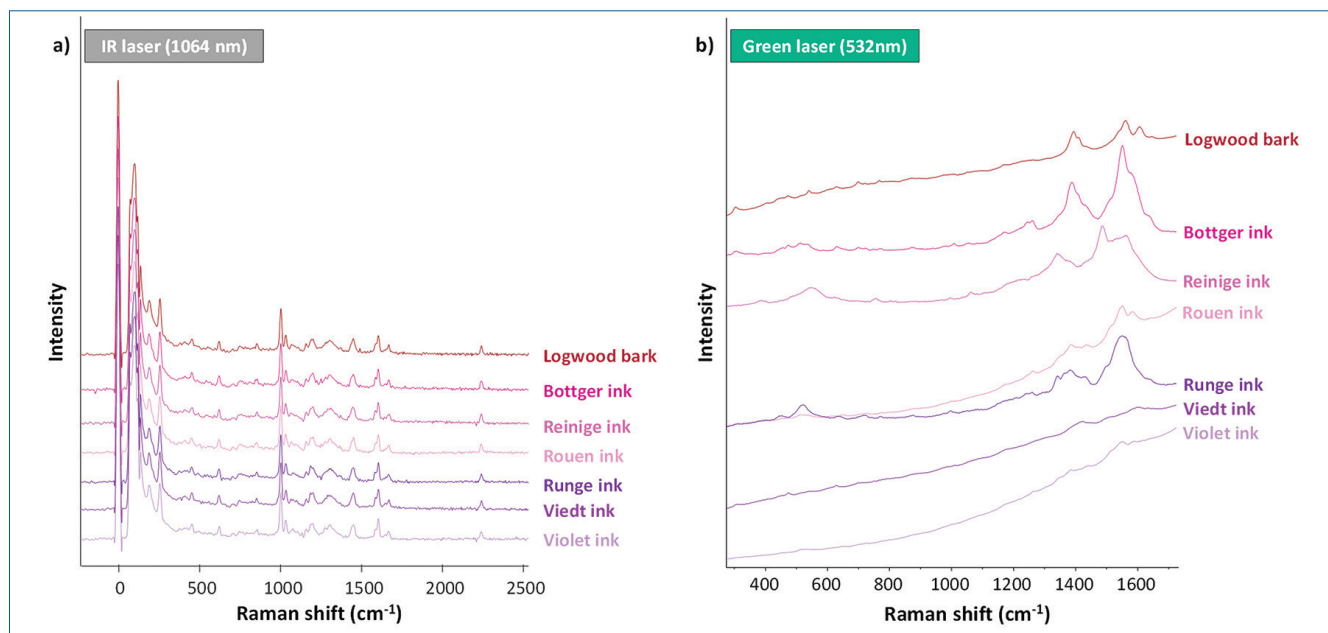


Fig. 1 - Spettri Raman acquisiti per le stesure su vetro di inchiostri logwood con: a) laser IR (1064 nm); b) laser verde (532 nm)

storiche (Fig. 1), osservando background di fluorescenza con il laser rosso e profili Raman indistinguibili per ciascun inchiostro con il laser IR. Il laser verde ha invece consentito una chiara differenziazione tra le formulazioni, risultando la scelta ottimale per le nostre analisi (532 nm, 275-1725 cm^{-1} , $R < 5 \text{ cm}^{-1}$, 50x, 0,12 mW, 60 s, 50 μm , 10 acc).

Risultati

Le analisi Raman (Fig. 2) hanno evidenziato peculiarità spettrali negli inchiostri logwood [10]. In particolare, osservando gli shift dei modi vibrazionali associati alle componenti del logwood, sono state trovate delle differenze significative associabili alla natura del sale inorganico: gli scattering 3 e 7 (Fig. 2) sono caratteristici degli inchiostri contenenti allume, ma assenti in quelli con cromo o ferro, mentre lo shift del segnale 5 riflette l'indebolimento del doppio legame C=C, coerentemente con l'aumentare dell'elettronegatività del catione complessato ($\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+}$). Questi risultati confermano che lo spettro Raman può fungere da impronta diagnostica per discriminare le formulazioni storiche, permettendoci di sviluppare una flowchart di classificazione. L'analisi cromatografica ha evidenziato profili complessi costituiti da ematosilina, emateina e molteplici marker molecolari mai riportati in letteratura

in precedenza. Tramite spettrometria di massa tandem ad alta risoluzione è stato possibile caratterizzare strutturalmente questi composti (Fig. 3), identificando: i) prodotti di idrolisi dell'emateina o dell'ematosilina; ii) prodotti di idrolisi e successivo riarrangiamento molecolare di emateina o ematosilina; iii) derivati delle protosappanine.

Conclusioni

Il presente lavoro introduce in letteratura il primo database di marker molecolari per l'identificazione di inchiostri logwood in manoscritti e disegni

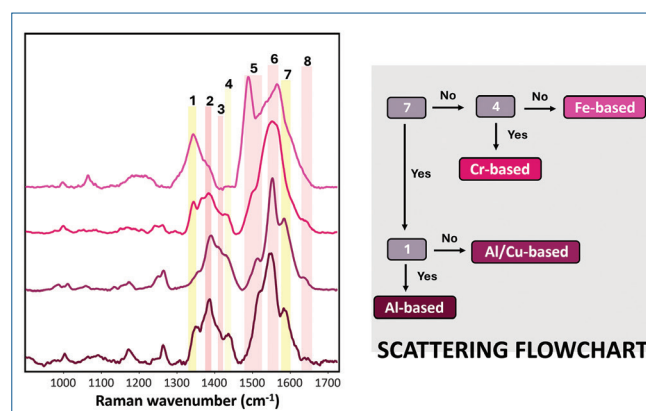


Fig. 2 - Spettri Raman ingranditi nella zona degli scattering tipici degli inchiostri logwood; scattering flowchart sviluppata per la distinzione di inchiostri logwood

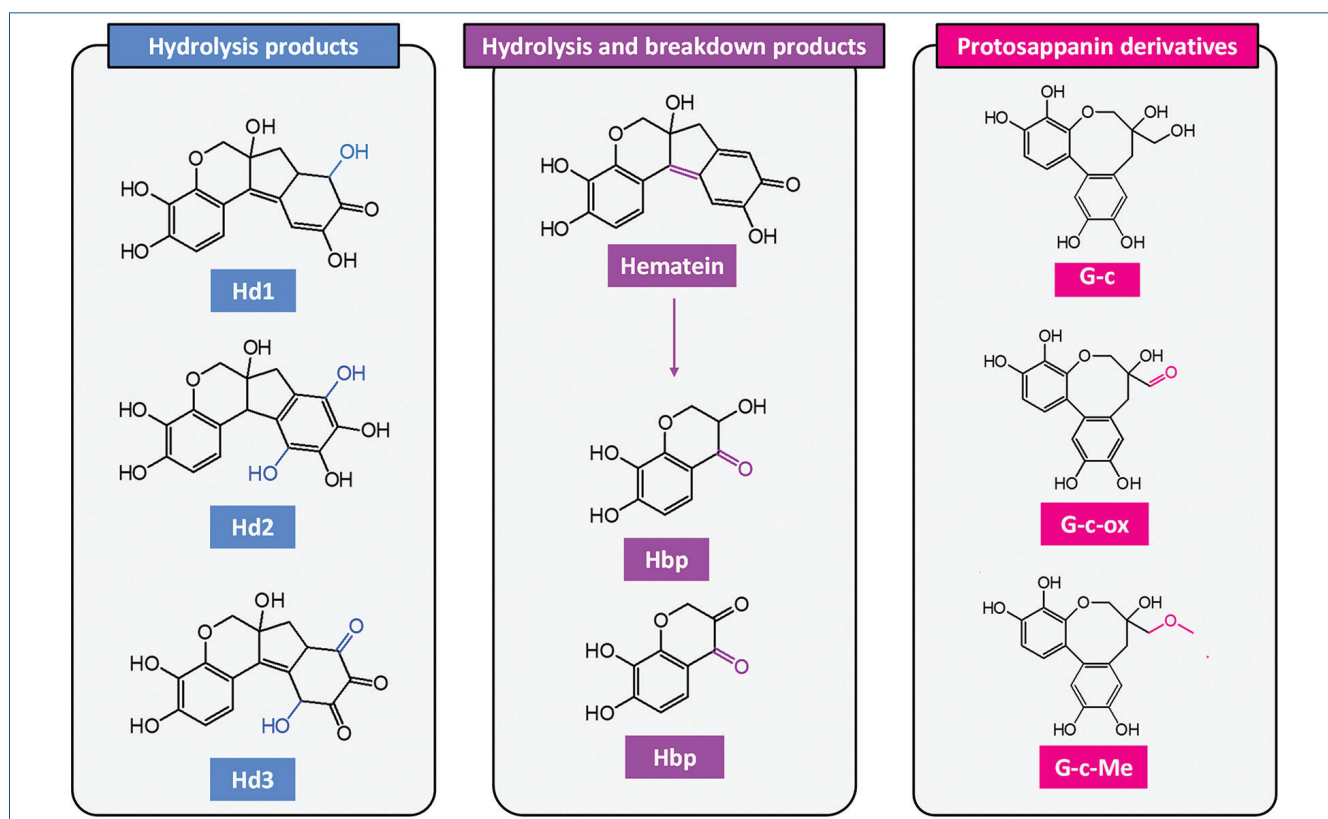


Fig. 3 - Marker molecolari identificati in inchiostri logwood

storici. I risultati dimostrano come la spettroscopia Raman rappresenti un approccio non distruttivo efficace per discriminare le principali tipologie di inchiostro logwood tramite una flowchart di classificazione semplice ed immediata (Fig. 2), basata sulla rivelazione di soli tre modi vibrazionali. L'integrazione dei dati Raman con quelli cromatografici ha permesso di correlare le ricette storiche ai profili molecolari ottenuti, evidenziando il ruolo determinante dei sali inorganici nel modulare il grado ossidativo dell'ematossilina e la natura dei leganti organici logwood. In particolare, gli inchiostri a base di ferro presentano caratteristiche peculiari sia dal punto di vista cromatografico che spettrale, suggerendo una specificità intrinseca di questa formulazione. In prospettiva, l'approccio integrato proposto si configura come uno strumento diagnostico robusto e versatile per la caratterizzazione degli inchiostri logwood, con importanti ricadute applicative nel campo della conservazione dei beni culturali e della chimica forense.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Ferretti *et al.*, *Dyes and Pigments*, 2023, 220.
- [2] M.J. Melo *et al.*, *Microchemical Journal*, 2016, 124.
- [3] A. Ferretti *et al.*, *Molecules*, 2022, 27.
- [4] A. Ferretti *et al.*, *Journal of Cultural Heritage*, 2024, 67.
- [5] C.A. Mitchel, C. Griffin & Company Ltd, London, 1904.
- [6] D. Tamburini *et al.*, *Heritage*, 2024, 7.
- [7] H. Neevel, *Restaurator*, 2021, 42.
- [8] S.A. Centeno *et al.*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41.
- [9] S.A. Centeno *et al.*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47.
- [10] A. Ferretti *et al.*, *Dyes and Pigments*, 2025, 239.

Raman Spectroscopy for Fingerprinting Logwood Inks

This study explores the potential of Raman spectroscopy to characterise and differentiate 19th-20th century logwood ink recipes. Raman shifts of logwood components are strongly correlated with the inorganic salts used in their preparation, yielding distinct spectral fingerprints for each logwood ink. Complementary HPLC-DAD-HRMS analyses confirmed key organic compounds and support the results achieved with Raman spectroscopy.