

## RINVERDIMENTO

### SCOPO

- ridare l'acqua persa durante la conservazione. Si tratta di un'operazione fondamentale perché tutti i processi successivi eseguiti in bottale sfruttano lo scambio dei soluti presenti in concentrazioni diverse nella soluzione esterna e interna alla pelle. Maggiore è la quantità d'acqua presente nel substrato più veloce risulta lo scambio dei prodotti
- detergere la pelle
- solubilizzare parte delle proteine globulari (il loro posto verrà occupato dal conciante)
- asportare il sale di conservazione.

### PROCEDURE SPECIFICHE PER IL RINVERDIMENTO

Dato che in commercio sono presenti diversi tipi di grezzo con contenuti in acqua molto diversi, il rinverdimento avrà diverse procedure specifiche per ogni tipo di conservazione.

**Rinverdimento delle pelli fresche:** la conservazione della pelle avviene solo per raffreddamento quindi il contenuto d'acqua è ancora quello naturale. A causa della mancanza del sale di conservazione devo aggiungerne nel lavaggio, per facilitare la solubilizzazione delle proteine globulari, in quantità tra 2 e 5% sul peso coda. Il tempo di lavaggio è compreso tra 4 e 6 ore in bagno del 200% d'acqua (inteso sempre sul peso del grezzo).

**Rinverdimento delle pelli salate fresche e salamoiate:** questo grezzo contiene circa 40-50% di acqua, si dovrà riportarla al valore naturale (60-65%), oltre ad eliminare le proteine globulari e lo sporco. Il processo si divide in due fasi:

- rinverdimento sporco: lavaggio con acqua corrente per 1h, oppure lavaggio con 200% acqua per due volte;
- rinverdimento effettivo: 200% acqua in bottale per 16-24h.

**Rinverdimento delle pelli secche:** le pelli secche contengono circa 30% d'acqua, questo le rende non sufficientemente elastiche per essere lavorate direttamente in bottale. Si effettua quindi un prerinverdimento in vasche di stoccaggio dove rimangono da 3 a 7 giorni. Da qui passano in bottale dove rimangono per un minimo di 48 ore.

Prima di partire con il rinverdimento è diffusa la pratica del **dissalaggio**, si tratta della separazione e recupero meccanico del sale di conservazione.

Tale separazione avviene grazie allo "sbattisale a secco" o desalatore; si tratta di un cilindro in lamiera forata che lavora in orizzontale, all'interno del quale sono saldati dei pioli; la rotazione del cilindro e la distribuzione dei pioli permettono di caricare le pelli ad una base del cilindro e trovare le pelli già trattate all'altro capo.

La procedura di dissalaggio sottopone però le pelli a delle sollecitazioni consistenti applicate a secco. Visto lo scarso contenuto d'acqua tale trattamento può risultare compromettente per la qualità ma, il recupero del sale consente un notevole risparmio sui costi di depurazione.

### FATTORI CHE INFLUENZANO IL RINVERDIMENTO

Sono:

- temperatura, tempo
- quantità d'acqua
- presenza di ausiliari (sia chimici che fisico-meccanici).

**Quantità d'acqua e tempo** sono i fattori meno influenti perché a grandi linee devono rispettare gli standard, l'organizzazione aziendale, gli obblighi di produzione e le dimensioni del bottale.

Le dimensioni tipiche dei bottali di riviera sono in genere sono 4x4 o 5x5 (diametro x larghezza) metri, ovvero tra i 200-400 m<sup>3</sup>.

Maggiore è il **tempo** di rinverdimento migliore è l'idratazione della pelle.

La **temperatura** è un fattore su cui si può agire a patto di non danneggiare il grezzo. Ciò avviene facilmente perché la temperatura di gelatinizzazione è di 45°C. Oltre a questo la temperatura influisce anche sullo sviluppo batterico e dato che al crescere di questi cresce esponenzialmente la quantità di substrato metabolizzato in un medesimo intervallo di tempo, la pelle risentirà maggiormente di un processo rapido a caldo presentando inconsistenza e fragilità.

In un processo in cui la **temperatura** del bagno superi i 25°C è necessaria l'aggiunta di un antibatterico. Normalmente si lavora ad una temperatura di 25°C, senza la presenza di antibatterico, dato che una leggera azione batterica contribuisce all'eliminazione delle proteine globulari.

La percentuale massima di antifermentativo, usato nei processi di rinverdimento critici (alte temperature e forte sviluppo batterico), è dello 0,1. Se l'antifermentativo non viene usato devo

contenere lo sviluppo batterico rinnovando il bagno ogni 8-10 ore.

Gli **ausiliari di rinverdimento** possono essere acidi, basi o meglio sali a reazione acida o alcalina. Modificando il pH si provoca un gonfiamento del collagene; si preferisce il gonfiamento alcalino in considerazione del fatto che il P.I. delle proteine globulari è 4-5, evitando così una loro precipitazione nel bagno.

I sali maggiormente utilizzati sono bicarbonati, carbonati o solfuro sodico ponendo attenzione nei dosaggi per non superare il pH 10. A pH 10,5 dopo qualche ora il pelo diviene superficialmente immune all'azione del solfuro.

Un espediente usato in questi casi è aggiungere del bagno di calcinaio del giorno precedente. Altri ausiliari di rinverdimento possono essere tensioattivi come detergenti o imbibenti.



## CALCINAIO E DEPILAZIONE

Si procede con questa operazione al termine del rinverdimento; i due processi di calcinaio (calcinazione) e depilazione possono essere condotti singolarmente, ma nella maggior parte dei casi avvengono simultaneamente.

### SCOPO

- solubilizzare le proteine globulari residue
- idrolizzare parte delle catene polipeptidiche in modo da permettere un rilassamento della struttura proteica
- saponificare i grassi in modo da favorirne l'estrazione
- determinare un rilevante gonfiamento della pelle che comporti la formazione di spazi tra le fibre che verranno sfruttati per la penetrazione del conciante.

La depilazione viene divisa in due gruppi fondamentali, **con mantenimento del pelo** o **con distruzione del pelo**.

### CALCINAIO CON MANTENIMENTO DEL PELO ▲

Questo tipo di operazione viene condotto nei pochi casi in cui si voglia recuperare il pelo per un possibile riutilizzo. A tale scopo si utilizzano enzimi, idrati di calcio, ammine o semplicemente temperature elevate. Le cheratine del bulbo del pelo sono più deboli di quelle dell'asta e anche del collagene; per questa loro fragilità vengono rapidamente idrolizzate da enzimi. Dato che l'azione enzimatica sulla pelle non è specifica, verrà idrolizzato anche parte del collagene col rischio quindi di ottenere un prodotto finito con scarse proprietà meccaniche. Se le pelli sono ben conservate si avrà un indebolimento della fibra ma se le pelli sono mal conservate l'aggiunta di enzimi va ad aggiungersi alla putrefazione già iniziata in conservazione, rischiando di avere delle vere e proprie solubilizzazioni locali della fibra, o delle zone di fiore rovinato. Più vantaggiose, ma decisamente meno economiche vista la loro complessa preparazione sono le ammine del tipo  $[(CH_3)_2NH_2]_2SO_4$ : questo composto in acqua forma la dimetilammina che è riducente e riesce a disgregare le cheratine della radice del pelo col vantaggio di non avere il rischio di esalazioni di acido solfidrico; si ha però una reazione sgradita tra le ammine in fase vapore e gli ossidi di azoto con la formazione di N-nitroso ammine (R-NH-NO) che sono cancerogene. Il riscaldamento, cioè l'uso di alte temperature, viene utilizzato solo nel caso in cui il valore commerciale del pelo superi quello della pelle, questo è il caso dell'angora e della lana merinos. Sono previsti due diversi metodi, il primo prevede l'appendimento delle pelli in camere termostate a 27-30°C finché dalle pelli non comincia a trasudare una sostanza di odore ammoniacale derivante dalla putrefazione della pelle che è localizzata particolarmente intorno al bulbo del pelo. A questo punto il pelo non possiede più un attacco efficace e quindi può essere estratto anche per semplice trazione. Tale trazione viene esercitata grazie alla macchina a purgare, si tratta di un macchinario molto simile ad una scarnatrice munita però di rulli in gomma. Nella pelle così trattata è iniziato il processo di putrefazione perciò in una partita dovranno essere selezionate quelle in cui il processo idrolitico ha compromesso in maniera minore la pelle, solo queste procederanno nella lavorazione. Altro metodo che sfrutta il riscaldamento consiste nell'immergere la pelle in acqua calda a circa 50-60°C per 30 secondi, la temperatura è di poco superiore a quella di gelatinizzazione, processo che avviene solo superficialmente visto il breve tempo di immersione. Questa gelatinizzazione facilita il distacco del pelo e contemporaneamente permette un migliore controllo del processo di putrefazione. Trattamenti simili vengono adottati solo nel caso di pecore (dalle quali si ottengono lane di concia) o animali in cui il pelo costituisca la parte più preziosa della pelle.

### CALCINAIO CON SOLUBILIZZAZIONE DEL PELO ▲

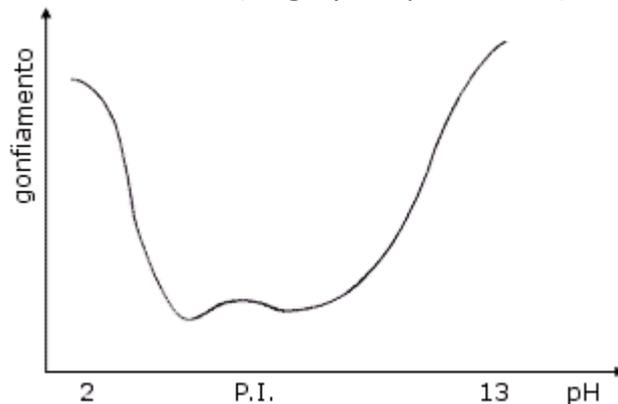
Viene condotto mediante un attacco chimico del pelo, in modo da facilitarne il distacco dalla pelle. Questa reazione avviene mediante riducenti forti in presenza di alcali o con ossidanti, per questi ultimi il pH della bagno viene scelto a seconda della loro natura. I processi ossidativi sono possibili in via teorica ma non sono mai stati applicati a livello industriale; i riducenti sono più sicuri, più studiati e più economici. Nei processi riduttivi la sostanza riducente è sempre accoppiata ad una base forte; le basi più utilizzate sono NaOH e  $Ca(OH)_2$ .

#### Basi utilizzate

L'idrato di calcio viene ottenuto dalla calce, la quale deriva dall'arrostimento del carbonato di calcio a 800°C.



L'utilizzo di calce spenta viene giustificato dal fatto che la reazione tra ossido di calcio e acqua è fortemente esotermica e quindi potrebbe portare la temperatura del bagno ad un livello superiore alla temperatura di gelatinizzazione (che in questo momento è di 40°C). L'idrato di calcio ha una solubilità di 1,28 g/l, per il suo impiego nell'industria conciaria questa sua bassa solubilità costituisce un vantaggio poiché permette di tamponare il pH intorno al valore ideale. Non si supererà mai il pH ottenuto da una soluzione 1,28 g/l (corrispondenti a 0,0173 M) che è di 12,54.



Viene aggiunto circa il 3-5% sul peso coda che corrisponde in un bagno del 200% di acqua al 1,5-2,5% sul bagno (quindi 15-25 g/l).

Questo eccesso serve come riserva, parte dell'idrato dissociato nel bagno verrà consumato dalla reazione di saponificazione dei grassi e parte dalla reazione di idrolisi dei legami peptidici della catena, altro ancora sarà neutralizzato dall'anidride carbonica dell'atmosfera. L'idrato consumato viene così in continuo ripristinato dal corpo di fondo grazie all'equilibrio.

La calce ha un prezzo (al Kg) minore della soda, ma nel costo di ricettazione la soda permette un risparmio. L'aggiunta di uno 0,1% sul peso coda porta già ad un pH di 12,4, la dose massima può essere 0,4% che dà pH di 13.

La soda come base forte dovrà essere pesata ed aggiunta molto accuratamente in modo da evitare danni sulla pelle; il pH deve essere inoltre controllato ogni 3-4 ore in modo da ripristinare il valore ottimale.

### Riducenti

I riducenti più utilizzati sono il solfuro e il solfidrato di sodio; nei prodotti commerciali si trovano in concentrazioni rispettivamente del 60-62% e del 70-71%; il rimanente è acqua di cristallizzazione, entrambe vengono preparati per via elettrolitica.

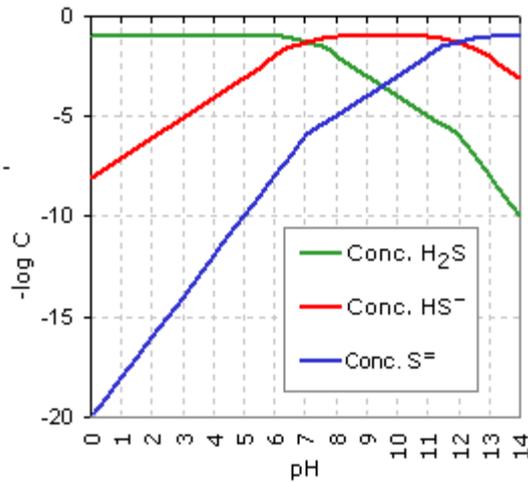
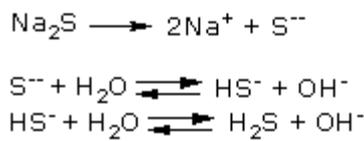
L'unica impurezza presente in questi prodotti che possa interferire con le lavorazioni conciari è il ferro, presente sotto forma di solfuro ferroso di colore nero; le macchie provocate dal ferro si vedono in pikel, sono nere e non possono essere eliminate. Il contenuto limite espresso in Fe è di 300-400 mg/Kg.

Il solfuro di sodio contiene il 24,6% di S, mentre il solfidrato di sodio contiene il 40% di S su 100 parti di prodotto commerciale.

Sono stati provati anche numerosi altri prodotti, come solfito di sodio, acido tioglicolico, derivati della tiurea e mercaptani.

Alcuni di questi come ad esempio il solfito presentano scarsi effetti depilanti, non producono più idrogeno solforato ma bensì anidride solforica, che non è tossica come il primo ma è pur sempre dannosa. Gli altri hanno effetto comparabile al solfuro ma costi troppo alti, il loro utilizzo non è industrialmente giustificato.

Il riducente più utilizzato è il solfuro di sodio, in soluzione acquosa si comporta come una base e può essere presente in tre specie a seconda del pH. Lo si può trovare come solfuro, solfidrato e/o acido solfidrico. È possibile calcolare la concentrazione delle diverse specie in funzione del pH tramite alcune formule, il comportamento delle tre specie viene però meglio compreso da un grafico.



Si nota chiaramente dal grafico quali sono le specie predominanti ai relativi valori di pH:  $\text{pH} < 7$   $\text{H}_2\text{S}$   $7 < \text{pH} < 14$   $\text{HS}^-$   $\text{pH} > 14$   $\text{S}^{2-}$ .

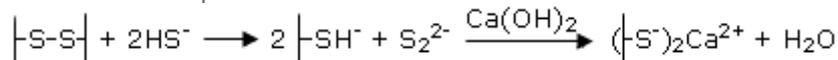
Dato un valore di pH si possono quindi calcolare le rispettive concentrazioni delle specie presenti, si vede comunque che al pH di saturazione della calce la specie predominante è il solfidrato.

La specie tossica di queste è l'idrogeno solforato, la sua esalazione diviene percettibile a pH minori di 10.5, si deve cercare di non portare mai questo bagno ad un pH inferiore a 8 altrimenti le concentrazioni diventano tossiche.

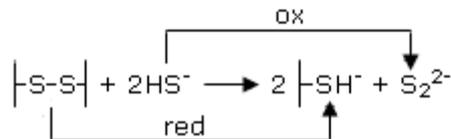
Nel pelo è presente la cheratina. Una proteina per essere classificata come una cheratina deve contenere dei gruppi cistina (-S-S-) abbastanza frequenti e presentare stabilità agli agenti ambientali (la cheratina è una delle proteine più stabili):

- 6% cistina nella lana
- 9-10% cistina nel pelo bovino
- 10-11% nei capelli

Nel pelo il ponte disolfuro della cistina viene ridotto e quindi si ottengono due gruppi cisteina (-SH) nella catena laterale i quali salificano in presenza della base:



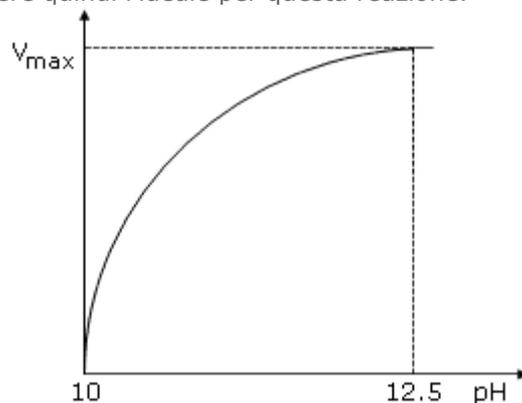
La reazione per essere sfruttata industrialmente deve avvenire spontaneamente da sinistra verso destra e in tempi accettabili.



Perché si verifichi la riduzione della cistina sono necessari almeno -0,35v, questo potenziale deve essere mantenuto anche finché i gruppi cisteinici sono in soluzione altrimenti si riforma la cistina che è solubile solo come sospensione.

In condizioni operative ordinarie, cioè con circa 2% di solfuro di sodio ottengo un potenziale di -0,6v.

Per concentrazioni normali di solfuro, cioè circa 0,1 M, il valore minimo di pH affinché avvenga la reazione da sinistra verso destra, è 10-10,5, affinché avvenga in tempi accettabili deve essere compreso tra 11 e 13. Il pH della calce risulta essere quindi l'ideale per questa reazione.

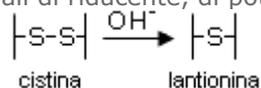


A pH 12,5 la reazione ha la sua velocità massima, ma da pH 13 la concentrazione salina è troppo elevata e la reazione non avviene.

È necessario evitare di mantenere la pelle a pH maggiori di 10 per non provocare processi

di **immunizzazione del pelo** che annullano la reattività coi riducenti.

Le reazioni che portano all'immunizzazione sono numerose, tra queste vi è il passaggio da cistina a lantionina (favorito dall'ambiente basico). Una volta avvenuta l'immunizzazione del pelo non c'è più possibilità, nemmeno con grosse percentuali di riducente, di poter solubilizzare il pelo.



L'immunizzazione del pelo è una reazione che richiede alcune ore e si verifica prima sull'asta e poi sul bulbo.

A seconda che si voglia scaricare il pelo totalmente solubilizzato o intero si sceglie il momento in cui aggiungere il solfuro.

Per recuperare il pelo si lascia girare per circa due ore con solo la calce e poi si aggiunge il riducente, per solubilizzarlo al contrario prima si aggiunge il riducente e poi si provoca il gonfiamento alcalino.

Se è presente del pelo nel bagno si può sia separarlo in continuo dal ricircolo che attendere lo scarico. La seconda soluzione è la migliore, il pelo staccato infatti agisce da agente scivolante riducendo gli attriti tra pelle e pelle ed evitando possibili danni al fiore (basso di fiore) dovuti allo sfregamento, per contro il pelo che ha subito tutto il trattamento è maggiormente idrolizzato.

Altro metodo è quello dell'orpimento, praticamente uguale al più utilizzato calcinaio, dal quale differisce per la sostanza riducente che è solfuro di arsenico anziché di sodio. Si ottengono con questo metodo fiori più sottili ma lo scarico è altamente tossico.

### DEPILAZIONE CON PASTINA DEPILANTE

Si tratta di una miscela ad alta concentrazione di solfuro che viene spalmata dal lato carne.

Il solfuro penetra per osmosi dal lato carne e incontra la radice del pelo che viene solubilizzata, quindi passa all'epidermide che viene solubilizzata dall'interno verso l'esterno. La pastina deve essere sufficientemente fluida per poter penetrare la pelle in tempi accettabili, ma non eccessivamente da gocciolare dalla superficie.

Si prepara una soluzione di 120-140 g/l di solfuro di sodio (12-13° Be) ma la fluidità è ancora elevata e quindi aggiungo idrato di calcio fino a 22-23° Be. Il sistema è ora abbastanza denso ma è possibile aggiungere un coagulante per raggiungere i 28-30° Be.

Quindi può essere spalmata, le pelli devono essere ben rinverdite e sgocciolate per evitare gonfiamenti differenziati che rallentano il processo osmotico. Le pelli vengono impilate con i lati carne a contatto e vengono lasciate a riposo per 2-24 ore a seconda dello spessore.

A questo punto il pelo si stacca per semplice strofinio grazie alla macchina a purgare, e le pelli depilate vengono lasciate in bagno di calce per 24-48 ore.

Anche in questo processo la temperatura non deve superare i 40°C perciò in estate vengono tenute in camere termostate.

Si ottiene un fiore più sottile e integro, questo perché è l'ultima sezione a subire gonfiamento alcalino. Praticamente non ci sono rughe visto che non esiste stress da gonfiamento. Le pelli ottenute sono di ottima qualità, ma il processo è molto costoso ed attuabile solo a pelli di scacco peso basso (8-12 Kg).

### FORMULAZIONE PRATICA DELLA LAVORAZIONE

La formulazione tradizionale è:

150-200% acqua (più pregiato è il prodotto più abbondante sarà la flotta)

3-5% calce

2% solfuro di sodio

Il 2% di solfuro può essere usato per scacchi peso medio alti, cioè superiori ai 20 Kg.

Per le pelli più leggere (fino a 16 Kg) si deve aggiungere almeno un 3% di solfuro, questo perché nelle pelli abbiamo sempre la medesima densità di peli, quindi su pelli sottili il peso del pelo avrà un'incidenza percentuale maggiore sul peso totale della pelle.

Il tempo di rotazione varia dalle 24 alle 36 ore, la rotazione è continua per circa un'ora in modo da saturare la soluzione del bagno, poi viene fatto ruotare in automatico per cinque minuti ogni ora.

Durante la depilazione si ha un rilevante gonfiamento osmotico, a fine calcinaio si ha un aumento di peso rispetto al rinverdito di circa un 20%. Il gonfiamento osmotico provoca l'ingrossamento delle fibre che può essere uniforme o non uniforme nella sezione.

Il gonfiamento differenziale è indesiderato in quanto provoca delle rughe soprattutto nei fianchi e nella nuca, cioè nei punti più rilassati.

La formazione di rughe accentuate non è più eliminabile fino alla fine delle lavorazioni e provocherà un deprezzamento del prodotto finito.

Per limitare il gonfiamento degli strati esterni, che rende difficile il gonfiamento degli strati interni, posso aggiungere al bagno del sale fino a portarmi ad una pressione osmotica di 2° Be, valore sufficiente a limitare il gonfiamento alcalino e permetterlo anche agli strati centrali.

In aggiunta si possono usare dei prodotti antiruga, si tratta di agenti liotropici che vengono addizionati in % tra 0,2 e 0,5. I più tipici sono ammine, urea, cloruro di calcio, alcanolammine.

Le alcanolammine hanno soppiantato le ammine, le quali dato il loro basso punto di ebollizione puzzano;

l'azione di tutti i prodotti antiruga è di non eliminare la ruga ma di renderla meno evidente.

I più efficaci sono cloruro di calcio e urea i quali vanno però ad aumentare la concentrazione di Cl e N nelle acque di scarico, che, per essere depurate, vengono pagate a seconda della concentrazione di questi elementi in particolare.

Dal punto di vista economico sono più convenienti le alcanolammine (come dietanolamina), che hanno un contenuto %N minore.

Si cerca di provocare prima la depilazione e poi il gonfiamento; l'inverso potrebbe stringere il pelo e tranciarlo lasciando intrappolato la radice del pelo nel bulbo, questo può essere visto nelle pelli in trippa ma viene riscontrato come difetto anche dopo tinture chiare.

Essendo in ambiente fortemente alcalino si deve prestare molta attenzione alla temperatura, se si superano i 25°C si ottiene una idrolisi eccessiva del collagene e si rischia quindi di ottenere un prodotto finale con struttura a fibre corte, quindi con scarse proprietà meccaniche.

Le catene idrolizzate se sono troppo piccole vengono solubilizzate come gelatina, l'idrolisi ottimale fornisce pelli morbide e avviene principalmente nelle catene laterali più che in quelle principali.

Vi è un generico aumento del rapporto tra  $-COO^-$  e  $-NH_3^+$ , il P.I. si abbassa da 7 a 5,5 di fine lavorazione.

### FINE CALCINAIO

Alla fine si deve scaricare e lavare, si procede poi con due operazioni meccaniche, scarnatura e spaccatura.

La **scarnatura** elimina lo strato sottocutaneo ancora attaccato allo strato carne.

La **spaccatura** divide la fiore da crosta, può essere fatta su pelli in trippa (facilitata dal pronunciato gonfiamento), oppure sul wet-blue.

Dopo spaccatura si pesa ottenendo il **peso trippa** al quale si fa riferimento per le successive lavorazioni.

Il peso di fine calcinaio, rispetto al peso di fine rinverdimento è superiore del 5%, questa minima variazione è dovuta alla perdita del sale di conservazione e al contemporaneo assorbimento di acqua.

Alla fine del calcinaio il peso sarà 120-125%, rispetto al peso fresco, l'aumento notevole è dovuto all'evidente gonfiamento; nelle successive operazioni (obbligatorie) di scarnatura e rifilatura verrà perso però un 5-10% del prodotto lavorato.



## DECALCINAZIONE

### SCOPO

- eliminare la calce ancora presente sulle fibre come residuo delle lavorazioni precedenti
- portare il pH da 12,5 fino ad un valore di 7,5-8,5, che rappresenta il pH ottimale per l'azione enzimatica nella macerazione.

Il calcio, presente nella pelle in trippa, si trova sia nella forma legata (a formare collagenato di calcio) che nella forma non legata (intesa come ione  $\text{Ca}^{2+}$ ), una quantità minore sarà rappresentata da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  non dissociato nella soluzione interna. Questo metallo deve essere eliminato quasi totalmente, infatti forma dei sali poco solubili con molti anioni e fa precipitare alcuni coloranti ed ingrassanti sulla superficie, creando macchie, o nell'interno delle fibre ostacolandone lo scorrimento (gessatura delle pelli). Abbassando il pH si avrà una regressione del gonfiamento fino ad arrivare ad un valore di debole gonfiamento alcalino, la pelle rilascia così l'acqua prima assorbita.

I **prodotti decalcinanti** sono in via teorica tutti gli acidi o i sali a reazione acida che formano dei composti solubili col calcio. Possono quindi essere utilizzati **acidi forti o deboli**, **sali a reazione acida** o **anidride carbonica**.

### ACIDI FORTI

Acidi forti come ad esempio acido cloridrico o acido solforico eliminano il calcio e abbassano il pH secondo le reazioni:



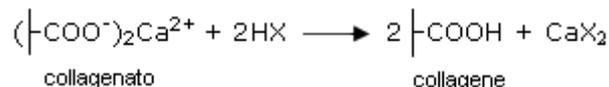
L'acido cloridrico forma il cloruro di calcio che è un agente liotropico, provoca quindi un gonfiamento liotropico della fibra; l'acido solforico invece neutralizza la calce dando solfato di calcio che è un sale poco solubile e quindi non si dissociando va a depositarsi sulla fibra, rendendola più pesante e peggiorandone lo scorrimento con le altre.

Vantaggio degli acidi forti è sicuramente il costo contenuto della lavorazione viste le piccole quantità sufficienti ad abbassare notevolmente il pH. Troppo numerose sono però le precauzioni che devono essere prese nel maneggiare questi acidi forti, la loro pesata deve essere molto accurata e l'immissione in bottale va fatta con una abbondante diluizione. Se si abbassa troppo rapidamente il pH fino a portarlo sotto il valore 5,5 (anche solo localmente) si avrà la superficie soggetta a gonfiamento acido e il centro della sezione ancora a pH 12, avere nella sezione due gonfiamenti differenti è un grosso svantaggio in quanto si hanno grosse difficoltà per il passaggio osmotico dei prodotti. Il gonfiamento differenziale è anche responsabile della soffiatura del fiore.

### ACIDI DEBOLI

Gli acidi deboli come acido formico, acetico o borico permettono una sicurezza maggiore nelle aggiunte e una minore accuratezza delle pesate. Il loro costo è superiore a quello degli acidi forti e ne vengono consumate anche delle quantità superiori.

Con questi acidi non si ha la sicurezza di decalcinare totalmente la pelle; per togliere la calce non legata basta anche l'acido più debole come può essere l'acido borico, ma per riuscire ad eliminare la calce legata è necessario avere un acido con  $K_a$  maggiore di quella del  $-\text{COOH}$  della catena polipeptidica, quindi superiore a  $10^{-6}$



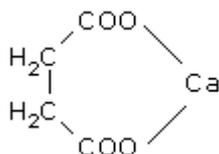
Viste le  $K_a$ , l'acido formico ( $K_a=10^{-4}$ ) e l'acido acetico ( $K_a=10^{-5}$ ) riescono a spostare il calcio legato mentre l'acido borico ( $K_a=10^{-7}$ ) non è in grado.

Di più recente impiego sono gli acidi bicarbossilici presenti in miscele commerciali vendute come prodotti in polvere.

Hanno formula generale  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , i più importanti sono:

- n=0 acido ossalico
- n=1 acido maleico
- n=2 acido succinico
- n=3 acido glutarico
- n=4 acido adipico

Gli ultimi tre si trovano in miscela. Quello più interessante è il glutarico, si tratta del più solubile che ha un effetto chelante sui metalli. Composti chelati a 5-6 atomi sono dei cicli particolarmente solubili.



Gli acidi bicarbossilici hanno  $K_a$  compresa tra quella dell'acido acetico e quella dell'acido formico. Si presentano come solidi e vengono aggiunti nella preparazione di decalcinanti in polvere, il loro colore è giallo-verde ed è dovuto ai catalizzatori di ossidazione che sono generalmente al Cu-W. Hanno un rapporto qualità/prezzo interessante.

## SALI

I più importanti sono i sali ammoniacali, in particolare cloruro d'ammonio e solfato d'ammonio. Formano con la calce i medesimi sali visti trattando gli acidi e quindi presentano gli stessi inconvenienti. D'altro canto la loro azione come acidi è molto blanda, viene infatti sostituita una base forte quale è  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con una base debole  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Il pH calcolato per via teorica è sempre superiore a quello effettivo perché parte del  $\text{NH}_4\text{OH}$  passa infatti a  $\text{NH}_3$  che è poco solubile e quindi lascia la soluzione andando ad occupare lo spazio vuoto del bottale.

La formazione di  $\text{CaSO}_4$  dovuta all'utilizzo di  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  non costituisce più un problema grazie all'aumento di solubilità che si registra in presenza di ioni ammonio.

Le prestazioni qualità/prezzo fanno del solfato d'ammonio il migliore decalcinante in commercio. Anche il cloruro d'ammonio è buono ma si ottengono pelli più rilassate.

Teoricamente si possono usare tutti i sali di ammonio ma in pratica, esclusi cloruri e solfati, tutti gli altri sono deliquescenti (cioè esistono come cristalli solo in ambiente anidro) per cui sono di difficile stoccaggio.

Altri sali sono bisolfito o bisolfato di sodio i quali danno le seguenti reazioni:



Usando bisolfato si ricade sempre nello stesso inconveniente delle sostanze che danno ioni solfato; costituisce però un decalcinante di maggiore sicurezza in quanto la  $K_a$  di  $\text{HSO}_4$  è di  $10^{-3}$ .

Il bisolfito non dà alcun problema, vengono inoltre sfruttate le proprietà riducenti presentate nei confronti dello sporco, si ottengono quindi anche pelli più bianche. Reagisce anche con il solfuro ossidandolo a zolfo che rimane nel bagno e non costituisce interferenza. Piccole quantità di bisolfito vengono sempre aggiunte quando i bottali non sono muniti di aspiratori per eliminazione gas quali acido solfidrico.

Il bisolfito non deve essere mai mischiato con un acido più forte in quanto ottengo  $\text{H}_2\text{SO}_3$  che è fortemente instabile e si decompone in acqua e anidride solforosa. L'anidride solforosa non è tossica come l'idrogeno solforato ma costituisce sempre un gas pericoloso. Il bisolfito viene in genere convenientemente mischiato con altri sali.

## PRODOTTI DECALCINANTI

I decalcinanti vengono normalmente preparati per miscelazione di vari sali.

La loro qualità viene espressa secondo tre valori facilmente determinabili in laboratorio; questi sono l'indice di decalcinazione ( $I_d$ ), l'indice tampone ( $I_t$ ) e l'indice di solubilità della calce ( $I_{sol}$ ).

L'indice di decalcinazione ( $I_d$ ) esprime quanti grammi di decalcinante devono essere utilizzati per neutralizzare un grammo di idrato di calcio.

L'indice tampone ( $I_t$ ) invece esprime i ml di  $\text{NaOH}$  1N, necessari per portare il pH di una soluzione contenente  $I_d$  grammi di decalcinante in 100 ml di soluzione acquosa da 8,5 a 10,5. Si tratta in pratica di tracciare una curva di titolazione; tanto più questa è lunga tanto maggiore è il margine d'errore che ci si può permettere nella pesata del prodotto, si cercano infatti sistemi che risultino tamponati a pH intorno a quello ottimale della macerazione, cioè 7,5-8,5 (comunque mai inferiore a 5,5).

A determinare l'indice tampone è l'ammonio presente, lo ione cioè che va a neutralizzare la base forte; nel caso di tutti i sistemi tampone si verifica il massimo potere intorno al  $pK_b$  che nel caso specifico è a pH 8,6.

Anche gli acidi deboli come l'acido borico danno una curva lenta e degradante, ma questo non è un sistema tampone.

La sicurezza assoluta si ha con decalcinanti che hanno indice tampone maggiore a 20.

L'indice di solubilità ( $I_{sol}$ ) dipende dalla capacità del decalcinante di formare sali solubili, evitando così di gessare e appesantire la pelle. L' $I_{sol}$  viene espresso in percentuale di calcio solubilizzato in funzione di quello neutralizzato.

Il decalcinante migliore è quello che ha indice di decalcinazione basso e gli altri due indici alti.

I vari prodotti hanno formulazione varia e sono raggruppati in base all'articolo finito che danno, tenendo conto della qualità e del prezzo.

Tecnicamente il migliore è il solfato d'ammonio; oltre al suo basso costo tutti i sali contenenti ammonio risultano essere i decalcinanti più veloci (circa 40 minuti) e inoltre hanno un altissimo indice tampone. Il problema dei sali ammoniacali sta nel fatto che vanno ad aumentare sensibilmente il costo di depurazione

delle acque di scarico elevando la % N contenuta e quella di solfato. Usando il 3% di solfato d'ammonio in un bagno del 100% ottengo uno scarico che è 136 volte più concentrato in azoto rispetto ai valori meno restrittivi della legge Merli. Per chi scarica nel depuratore consortile di Arzignano non esistono limiti massimi ma le tariffe sono proporzionali alla concentrazione di N.

È possibile limitare l'uso di solfato d'ammonio utilizzando dei prodotti decalcinanti specifici; in tal modo si vanno a contenere le spese di scarico dei reflui allungando però il tempo della lavorazione (e quindi il costo) che può superare le due ore.

#### FORMULAZIONE PRATICA DELLA LAVORAZIONE

Le pelli in trippa vengono pesate e successivamente caricate in bottale e si effettua un lavaggio. Se si possiede un preciso sistema di controllo della temperatura si può fare anche a 35°C, altrimenti si fa con acqua fredda attendendo che il bagno si saturi in calcio prima di scaricarlo. La temperatura di gelatinizzazione non va mai raggiunta, ma un lavaggio a caldo mi permetterebbe anche di eliminare più calcio; l'idrolisi però a pH 12 e alta temperatura potrebbe essere eccessiva.

Il secondo lavaggio si fa con acqua calda, qui si ha circa pH 10 quindi l'idrolisi è notevolmente meno accentuata.

Si aggiunge nel secondo lavaggio il decalcinante (in quantità variabile tra 1 e 3%); se il prodotto è forte meglio aggiungerlo a rate e ben diluito.

Il tempo varia a seconda del prodotto, si controlla il pH della sezione con fenoltaleina in modo da vedere quanta è la frazione decalcinata. Indicativamente si va dai trenta minuti (per ottenere articoli rigidi) alle due ore (per articoli leggeri). Lo spessore è inoltre molto importante, pelli spaccate in trippa e quindi fiori sottili decalcineranno rapidamente.

Il bagno è solitamente compreso tra il 50 e lo 0%; non mettendo acqua si rischia però di rovinare sensibilmente il fiore, le pelli d'altro canto sgonfiando liberano acqua e quindi una certa quantità d'acqua si ottiene sempre. Il bagno può essere evitato nel caso di articoli smerigliati, se si desiderano al contrario fiori pregiati si opera con una buona quantità d'acqua.

La temperatura va controllata e mantenuta intorno ai 35°C, inoltre la velocità di rotazione facilita il passaggio nella sezione ma aumenta al contempo l'attrito e così il rischio di danneggiamento.

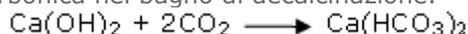
Nel bagno di decalcinazione viene anche aggiunto uno sgrassante in modo da eliminare i grassi non completamente idrolizzati. Deve essere un prodotto che resista alla elevata durezza dell'acqua e quindi non è né un sapone e né un solfato, si tratta generalmente di prodotti non ionici.

Il pH del bagno deve essere accuratamente controllato se alla fine di questo processo si decide di non scaricare il bagno e procedere con la macerazione. Il bagno di macerazione è solitamente del 50% ed ha un pH corrispondente a quello ottimale per l'attività di pepsina e tripsina.

Se non si dispone degli aspiratori prima di aggiungere il decalcinante si deve introdurre del bisolfito (0.5%) in modo da eliminare le esalazioni di idrogeno solforato e poi ne elimino l'eccesso ossidandolo a solfato con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### DECALCINAZIONE CON CO<sub>2</sub>

Consiste nell'insuflare anidride carbonica nel bagno di decalcinazione.



Il prodotto di questa reazione è un sale solubile in acqua che instaura un pH di 7.5-8. La reazione ha però due decorsi in competizione tra loro, oltre a quello appena visto si può avere anche:



La formazione di  $\text{CaCO}_3$  però compromette l'ottenimento di tinture uniformi causando macchie di calce che, sul finito, si presentano come delle ombreggiature. Questa seconda reazione viene osservata anche quando si lasciano pelli calcinate a contatto con l'aria per lungo tempo. Nel pikel poi il  $\text{CaCO}_3$  reagisce con l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  per dare  $\text{CaSO}_4$  che d'altra parte presenta i soliti problemi: pelli gessate e pesanti. Il decorso della reazione è influenzato dal quantitativo di  $\text{CO}_2$  presente: se il rapporto è di 1:2 (calce-anidride) segue il primo percorso, che è preferibile al secondo.

La  $\text{CO}_2$  passa attraverso i pioli forati all'interno del bottale e arriva a questi attraverso tubature poste all'esterno collegate con un serbatoio di stoccaggio. L'impianto necessita anche di un sistema automatico ad elettrovalvole che permettono il flusso di  $\text{CO}_2$  solo attraverso i pioli immersi.

Si tratta di un decalcinante sicurissimo perché essendo il suo limite di solubilità molto basso ed essendo un acido molto debole non causerà mai gonfiamento acido. È un prodotto relativamente economico perché ottenuto come sottoprodotto della distillazione frazionata dell'aria. La parte costosa di questo processo è l'impianto per l'immissione del gas.

Un difetto di questo decalcinante è l'estrema lentezza, da solo può essere utilizzato solamente per decalcinare pelli spaccate in trippa e con tempi di lavorazione 2-3 volte superiori al normale, anziché 30' impiegherà 60-90'. Se la produzione prevede la spaccatura del conciato, e devo quindi decalcinare a spessore pieno, anziché impiegare 90-120' impiegherà 180-360'. Si può notare che i tempi richiesti, dalle tre alle sei ore, sono troppo lunghi per delle pelli non conciate le quali risentirebbero dell'azione meccanica alterando le loro caratteristiche. Oltretutto nelle zone di testa e collo (le parti più spesse) esisterà sempre il problema della non completa decalcinazione. Si dovrà quindi usare ugualmente uno 0,6-0,7% di decalcinante tradizionale, oltre alla  $\text{CO}_2$ , permettendo così di limitare i tempi di lavorazione a valori paragonabili a quelli ottenuti con prodotti tradizionali realizzando comunque un contenimento delle spese di depurazione, se paragonate a quelle di formulazioni proposte nel paragrafo precedente.

## MACERAZIONE

### SCOPO

- migliorare l'apertura delle fibre non completata in fase di calcinaio.

Per fare questo si devono eliminare le proteine elastiche che tengono unite le fibre.

I prodotti maceranti sono preparati contenenti enzimi proteolitici ad azione specifica sulle fibre elastiche.

Gli enzimi sono generalmente di derivazione pancreatica: pepsina e tripsina. Entrambe idrolizzano le fibre elastiche permettendo la loro solubilizzazione. In alternativa gli enzimi possono provenire da culture batteriche o da funghi.

Commercialmente i diversi prodotti vengono classificati a seconda della quantità di enzima presente; o meglio dalla attività enzimatica espressa per grammo (o per chilo) di prodotto commerciale.

La macerazione si effettua nel bagno di decalcinazione, se questo ha un pH corrispondente a quello ottimale per l'azione di pepsina e tripsina, altrimenti si deve provvedere prima dell'aggiunta del prodotto a portare il bagno a valori di temperatura e pH tali da ottenere la massima attività enzimatica.

Per determinare l'attività enzimatica di un macerante esistono diversi metodi, i più utilizzati sono comunque il Fuld-Groß e Löhlein-Volhand in Europa, e il Northoop in America. Tutti si basano sulla quantità di supporto che il macerante riesce a idrolizzare in un'unità di tempo.

### Löhlein-Volhand

Questa determinazione usa come proteina da idrolizzare la caseina di una soluzione al 5% che dovrà avere un pH di 8,2.

Si pesa la caseina e la si impasta con acqua in modo da schiacciare i grumi, si ottiene così una sospensione che verrà diluita fino ai 3/4 del volume finale, a questo punto si aggiunge NaOH 0,1N fino a un pH stabile di 8,2 controllato con un pHmetro, fatto questo si completa la diluizione con acqua.

Si preparano alcune soluzioni di macerante a concentrazione diversa ma tutte a pH 8,2.

A questo punto in un becker, o in una beuta, si pongono 20 ml della soluzione di caseina e 10 ml della soluzione di macerante, si creano poi per ogni soluzione di macerante preparata dei sistemi simili. Dopo aver preparato anche un bianco, con 10 ml di acqua, tutte le soluzioni macerante-caseina vengono messe in stufa a 37°C per un'ora; al termine del periodo stabilito il macerante avrà idrolizzato la caseina (tutta o in parte) rendendola solubile.

A questo punto si aggiungono 10 ml di HCl 0,1N e 10 ml di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  al 10%, l'acido porta il pH sotto a 4 bloccando definitivamente l'attività degli enzimi mentre la soluzione salina elimina le proprietà colloidali facilitando così la coagulazione e la conseguente precipitazione della caseina.

Si lascia a riposo per 10-15' in modo che la precipitazione sia completa; fatto ciò si filtra e si titolano 10 ml del filtrato con NaOH 0,1N al viraggio con alfa- naftolftaleina. Il viraggio va dal limpido al rosso al blu, il valore da rilevare è rappresentato dalla comparsa del blu. La buretta deve segnalare fino al centesimo di ml altrimenti le concentrazioni dell'acido e della soda vanno cambiate.

$$\frac{(V_{\text{campione}} - V_{\text{bianco}}) \cdot 0,3}{W} = X$$

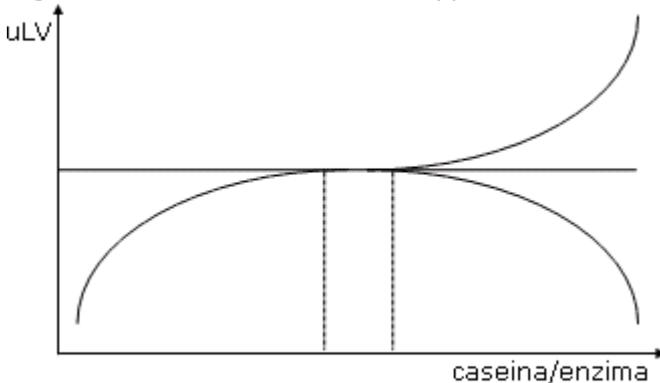
$$1.725 \text{ mg di caseina} = 1 \text{ uLV}$$

W=peso enzima g/10 ml

X=caseina digerita nelle condizioni di prova

$$1 \text{ uLV} : 1.725 = x \text{ uLV} : X$$

I valori ottenuti con questo metodo non sono sempre corretti e riproducibili, e infatti esiste un solo intervallo di valori del rapporto caseina/enzima per il quale la determinazione LV è riproducibile. Il grafico ottenuto modificando il rapporto caseina/enzima è:



Il tratto compreso tra le due linee tratteggiate rappresenta i valori del rapporto caseina/enzima per i quali l'analisi dà risultati riproducibili.

Se dalla titolazione ottengo un  $\Delta$ ml compreso tra 0,5 e 1,5 il valore di uLV ottenuto è riproducibile, in caso contrario i valori ottenuti non sono corretti.

Errori % maggiori di 10 rispetto al valore dichiarato non sono accettati, si rendono quindi necessarie ulteriori prove al fine di conoscere la vera concentrazione del prodotto.

uLV	mg*
<1000	200-300
1000-5000	20-50
5000-50000	2-5
>50000	0.1-0.5

\* si tratta di mg di prodotto nel volume da titolare

I maceranti meno concentrati presenti in commercio hanno attività compresa tra 300 e 500 uLV; prodotti tradizionali come l'Oropon O hanno attività di 800 uLV.

L'attività media dei prodotti in commercio è salita nel corso degli ultimi anni, molto diffuso è oggi l'Oropon R (circa 1000 uLV) ma anche maceranti ad attività molto maggiori (fino a 50000 uLV e oltre).

Tutti i prodotti maceranti si ottengono dalla diluizione di pepsina e tripsina, un tempo questi enzimi venivano estratti dal pancreas e cristallizzati ottenendo così una polvere, con attività di circa 1,5 10<sup>6</sup> uLV, che veniva poi diluita.

La composizione tipica di un macerante con attività minore a 1000 uLV è:

- 55-60% segatura
- 35-40% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 5% pancreas triturato

Un prodotto così composto garantisce grande sicurezza di utilizzo; viene aggiunto in quantità comprese tra 0,5 e 1% e possiede grazie allo ione ammonio un sistema tamponato intorno a pH 8.

La segatura permetteva una diluizione molto economica e un effetto detergente sulla pelle, peraltro la scelta del tipo di segatura non è casuale, questa non deve essere resinosa altrimenti imbratterebbe le pelli e non deve essere appuntita per evitare abrasioni sul fiore.

Uno svantaggio dei maceranti tradizionali è lo stoccaggio, la loro bassa attività ne preclude scorte molto abbondanti; non dovrebbero essere conservati in luoghi umidi in modo da non compromettere l'efficienza dell'enzima.

Attualmente la diluizione con segatura non è più economicamente vantaggiosa, il suo prezzo ha superato quello dell'enzima, per questo il mercato si è orientato verso prodotti più concentrati che permettono maggiori comodità di utilizzo, l'attività di questi varia da 5000 a 10000 uLV per quelli in sacco.

Per attività superiori si usano delle fiale dove ognuna contiene una quantità di enzima sufficiente a trattare una ben definita quantità di pelli (es. 100 Kg). L'uso di queste confezioni presenta inoltre degli evidenti vantaggi nello stoccaggio e nel trasporto.

## Northoop

Questo metodo di determinazione dell'attività enzimatica viene utilizzato in America e come risultato fornisce informazioni anche sulla quantità di caseina digerita nel tempo.

Si prepara un litro di soluzione di caseina allo 0,1% (1g di caseina in 1Kg d'acqua) tamponato a pH 8,2; a questo punto la soluzione va immersa in bagno termostato di acqua a 38°C.

Una volta raggiunta la temperatura si prelevano da questa soluzione 100 ml e si trasferiscono in un becker; con HCl abbasso quindi il pH fino a 4,2; questo becker contiene il bianco ovvero la massima caseina precipitabile.

Nel matraccio contenente la soluzione di caseina si aggiungono ora 100 ml di soluzione di enzima, si agita e si rimette in bagno termostato. Quest'istante rappresenta  $t_0$ . D'ora in avanti ad intervalli regolari si prelevano 100 ml di soluzione, si trasferiscono in becker e si portano a pH 4,2; quando ho raggiunto il valore di pH stabilito si segna il tempo trascorso da  $t_0$ . Questo fattore sarà messo in relazione alla quantità di caseina relativa che precipita.

Al termine dei 10 prelievi avrò 10 becker con quantità decrescenti di caseina precipitata, per ognuno di questi avrò annotato i tempi ( $t_0, t_1, t_2, \dots$ ).

Il contenuto di tutti i becker dovrà essere filtrato su filtro già pesato, il precipitato viene lavato con HCl  $10^{-3}$  M e il filtro viene portato in stufa a 110°C. Fatto ciò si ripesa il filtro e togliendo il peso del filtro ottengo il peso della caseina non digerita. Questa serie di pesi contrassegnata con  $P_0, P_1, \dots$  devono essere corretti visto che dopo l'aggiunta dell'enzima è stata effettuata una diluizione del 10% dunque:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} \cdot 100 = \% \text{ caseina solubilizzata}$$

La pendenza della curva è molto elevata nel tratto iniziale quando nella soluzione è presente una grande quantità di caseina, poi cala progressivamente fino ad assestarsi.

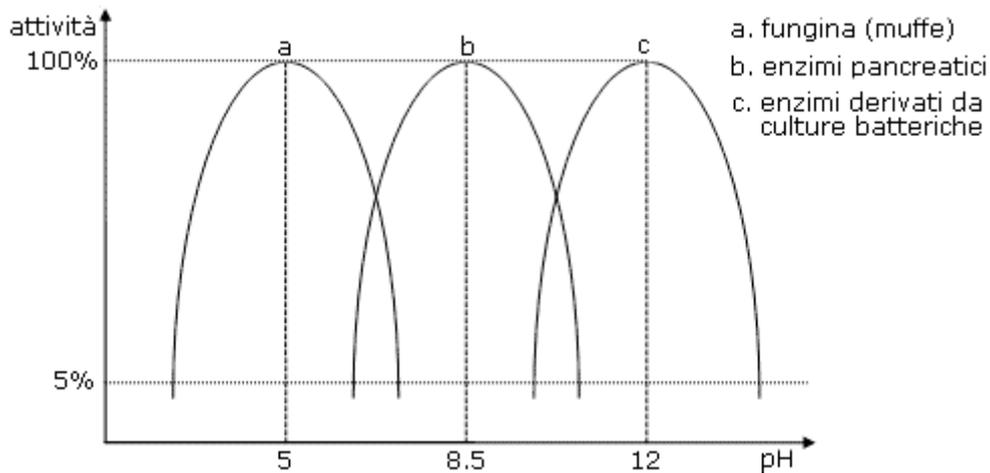
L'attività si ottiene dalla formula:

$$A = \frac{1}{T \cdot P} \quad \begin{array}{l} T = \text{tempo per agire sul 60\% della caseina} \\ P = \text{peso dell'enzima nei 100 ml aggiunti} \end{array}$$

Si tratta indubbiamente di un procedimento analitico molto più complesso ma permette di conoscere anche la velocità d'azione dell'enzima.

Da notare che tra queste unità di misura dell'attività enzimatica non esiste alcuna relazione.

L'attività enzimatica è in funzione della temperatura e del pH, nella macerazione, però non si possono superare i 40°C altrimenti si ha il deterioramento della pelle in trippa; il pH ottimale invece varia a seconda del tipo di enzimi.



Come si nota dal grafico per gli enzimi pancreatici il pH che garantisce la massima attività è 8,5; questi enzimi vengono utilizzati anche durante il calcinaio, ciò è possibile vista la loro bassa attività al pH di lavorazione che impedirà una eccessiva frammentazione delle fibre non desiderata in quel momento.

Quantità d'enzima e tempo d'azione sono direttamente proporzionali al rilassamento che si desidera ottenere.

La temperatura va mantenuta nell'intervallo tra i 33 e i 37°C in modo da garantire l'azione enzimatica più veloce ma evitano di compromettere la struttura della pelle.

Non esistono metodi chimico-fisici per stabilire quando la pelle è macerata ma solo manuali. Una delle prove consiste nel vedere se rimane l'impronta lasciata sulla pelle da una pressione esercitata con un dito; un'altra si esegue formando con la pelle un sacchetto, se stringendo il sacchetto l'aria defluisce verso l'esterno attraverso la pelle questa si considera macerata.

#### FINE MACERAZIONE

Quando mediante una delle due prove manuali si giudica sufficiente il grado di macerazione si effettua un lavaggio con acqua corrente; questo lavaggio ha lo scopo di bloccare l'attività enzimatica, abbassando il pH del bagno e portando la temperatura fino a 18-20°C. Fatto questo si scarica e si cerca di sgocciolare il più possibile.

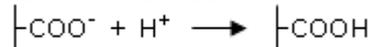


## PIKEL

### SCOPO

- preparare la pelle alla concia minerale
- bloccare completamente il processo di macerazione.

Inizialmente si rende il collagene non reattivo nei confronti del conciante usando una quantità di acido sufficiente a portare il pH sotto il P.I.; in queste condizioni i gruppi carbossilici non sono carichi, quindi non c'è possibilità di interazione con i cationi del conciante.



I gruppi carbossilici non sono carichi a pH inferiori a 3, valore che risulta anche sufficiente a bloccare l'attività enzimatica. A questo valore di pH si manifesta un gonfiamento osmotico molto rilevante, il metodo più sicuro per evitarlo è quello di operare in ambiente ad elevata concentrazione salina e quindi elevata pressione osmotica (non gonfia per l'effetto Donnan).

L'acido più utilizzato in questo processo è l'acido solforico, ma possono anche essere utilizzate miscele di acidi come acido formico e solforico.

Il sale più utilizzato è sicuramente il cloruro di sodio perché è il meno costoso ed inoltre non presenta alcuna reattività col conciante ma potrebbero essere utilizzati tutti i sali neutri.

Il sale va aggiunto prima dell'acido in modo da prevenire il gonfiamento e deve essere sufficiente a creare una densità di circa 6-7° Be. La quantità necessaria a raggiungere il valore di densità stabilito va calcolata in base al peso del bagno, tenendo conto anche dell'acqua contenuta nelle pelli. Per aumentare la densità del bagno di 1° Be si deve aggiungere 1% NaCl sempre rispetto al bagno.

Le pelli macerate contengono circa il 70% di acqua, l'ultimo peso utile risale però alla pelle in trippa che contiene il 75% di H<sub>2</sub>O.

1000 Kg di pelle in trippa = 750 Kg H<sub>2</sub>O + 250 Kg collagene  
peso pelle macerata 250 Kg collagene + X Kg H<sub>2</sub>O = 833 Kg peso totale pelle  
infatti 250:30%=X:70% X=583 Kg H<sub>2</sub>O

In un pikel con 50% H<sub>2</sub>O avremo quindi 500+583=1083 Kg H<sub>2</sub>O totale e 7-8% NaCl sull'H<sub>2</sub>O totale corrisponde a 75,8-86,6 Kg NaCl

Se il pikel viene eseguito a secco si deve aggiungere sale solo per il 7-8% dell'acqua contenuta nella pelle, quindi solo poco più del 4% sul peso trippa.

Diversamente (sempre su 1000 Kg di pelle in trippa) se si esegue un pikel con il 100% di bagno si dovrà aggiungere il 7% di 583+1000 Kg di acqua quindi ben l'11% sul peso trippa.

Lavorare in pikel con un bagno troppo lungo significa sprecare molta acqua e molto sale; aggiungere solo il sale senza aggiungere acqua sgonfia le pelli nel giro di 30-60' creando spontaneamente del bagno.

La procedura più utilizzata risulta un compromesso, cioè 50% di bagno.

A valori di densità di bagno inferiori a 6° Be si ottiene un gonfiamento acido delle pelli, questo renderà il prodotto finito spugnoso e poco compatto compromettendo in questo modo le sue caratteristiche meccaniche, in particolare la resistenza allo strappo. Al contrario aumentando troppo la quantità di sale aggiunto (fino a raggiungere o superare i 10° Be) le pelli vengono disidratate e risultano eccessivamente piatte. L'intervallo ideale è quindi 7-8° Be.

La quantità di acido aggiunta è quella necessaria a portare il pH ad un valore inferiore a 3; con acido solforico è sufficiente un 1-1,5% sul peso trippa, quantità maggiori non provocano evidenti variazioni del pH visto che l'andamento è regolato da una funzione logaritmica. Il pH ideale di inizio concia è circa 2,5-3, per questo non si aggiunge mai più del 2% di acido.

L'acido deve garantire in tutta la sezione della pelle un pH minore di 4,5, questa condizione viene realizzata con quantità maggiori di acido. Il pH di 4,5 dipende dal K<sub>ps</sub> dell'idrato di cromo.



Il sale e l'acido hanno delle velocità di penetrazione diverse, si muovono indipendentemente e il loro passaggio nella sezione è esclusivamente funzione del tempo.

Vengono così distinti due tipi di pikel:

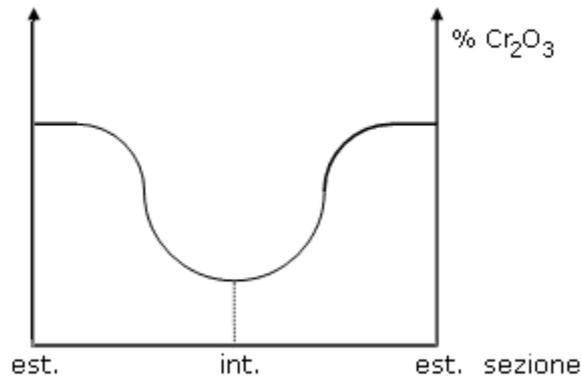
1. **di equilibrio**, in cui tutte le sezioni hanno il medesimo pH;
2. **di non equilibrio**, dove esiste una differenza tra sezioni centrali e sezioni superficiali;

I due differiscono per la durata, per il secondo basta qualche ora, mentre per il primo è necessaria tutta la notte, e per la distribuzione del cromo nella sezione.

### PIKEL DI EQUILIBRIO

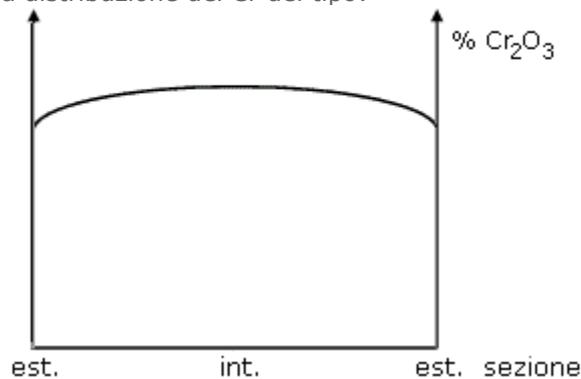
Essendo il pH delle varie sezioni uniforme, la distribuzione del Cr presente nel bagno di concia sarà uguale in tutto lo strato, quando inizia la basifica il cromo degli strati superficiali inizia a fissarsi e così ne viene richiamato altro. Quando anche il pH degli strati più interni inizia ad aumentare il passaggio di altro Cr è ostacolato dal Cr già fissato in superficie. A fine concia la distribuzione negli strati sarà:





### PIKEL DI NON EQUILIBRIO

Il pH delle sezioni più interne è sufficientemente alto per fissare il Cr già prima della basifica, per questo dal bagno ne viene richiamato altro verso la sezione interna finché esiste la possibilità di passaggio. La distribuzione negli strati vedrà una maggiore % di Cr nell'interno della pelle. Dopo la basifica si otterrà una distribuzione del Cr del tipo:



Nei cuoi per tomaia è più conveniente il pikel di non equilibrio visto che il cromo in superficie fa diminuire la resistenza allo scoppio.

Il pikel più diffuso è quello di equilibrio, in questi casi per il cuoio destinato a tomaia si lava dopo concia con 0,1-0,2% di acido formico per 10' in modo da eliminare del Cr dal lato fiore.

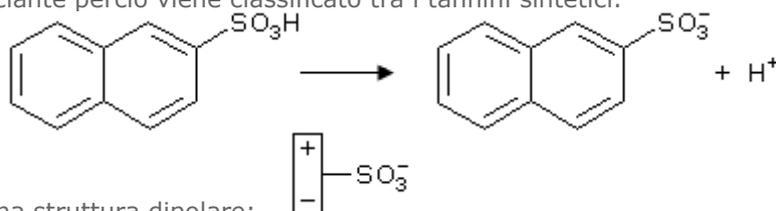
Per realizzare rapidamente un pikel di equilibrio si aggiunge prima dell'acido solforico una piccola quantità di acido formico; quest'ultimo penetra molto velocemente nella sezione e la prepara all'aggiunta dell'acido solforico. Attendendo così 2-3 h sarà raggiunta la condizione di equilibrio.

### ACCORGIMENTI

L'acido solforico va sempre utilizzato diluendo quello concentrato almeno 1:10 prima dell'aggiunta; dopo la diluizione la soluzione deve necessariamente essere raffreddata perché il contatto diretto con la pelle rischia di gelatinizzare il collagene. Eventuali scottature da acido solforico sono visibili nel conciato come macchie scure dal fiore molto fragile; non bisogna dimenticare inoltre che l'ambiente è fortemente acido e il grado di idrolisi è direttamente proporzionale alla temperatura, perciò nel pikel non vanno mai superati i 20°C.

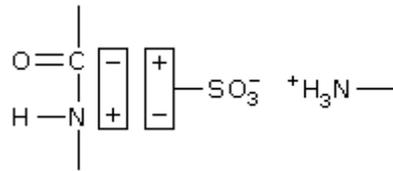
### PIKLAGGIO SENZA SALE

Si tratta di un processo utilizzato negli anni '50 e riscoperto oggi per cercare di eliminare i cloruri che sono uno dei parametri di valutazione delle acque di scarico. Si impiegano acidi non gonfianti e più specificatamente acidi solfonici aromatici; tra questi vi è l'acido  $\beta$  naftalensolfonico. Non viene utilizzato come sale sodico ma come acido cristallizzato; si presenta come scaglie di colore grigio e manifesta anche un'azione conciante perciò viene classificato tra i tannini sintetici.



Di fatto si tratta di una struttura dipolare:

Si instaura così un legame dipolo, tra la parte aromatica e il legame polipeptidico della catena proteica, e uno ionico, tra gli il gruppo solfonico e un gruppo protonato della catena vicina:



Legandosi in questo modo l'acido va a limitare il gonfiamento. Viene infatti bloccata l'azione osmotica del gruppo amminico protonato e aumenta la reticolazione tra le catene polipeptidiche limitando così lo spazio per l'assorbimento di acqua.

Dopo l'aggiunta dell'acido  $\beta$  naftalensolfonico si procede, come di norma, con l'aggiunta dell'acido solforico.

Nonostante si tratti di un sottoprodotto dell'industria chimica il suo impiego fa aumentare i costi del processo di pikel anche se poi in concia c'è un leggero risparmio di Cr. Per quanto riguarda poi l'aspetto ecologico non si ha un grande vantaggio dato che i cloruri sono stati sostituiti da un composto aromatico.



## CONCIA

### SCOPO

- rendere la pelle imputrescibile
- conferire resistenza ad acidi, alcali ed acqua
- conferire resistenza idrotermica
- migliorare le caratteristiche meccaniche

### DEFINIZIONE

Con il termine **concia** si intende qualunque processo in grado di trasformare la pelle in cuoio; ovvero trasformare la pelle da sostanza fermentescibile in un prodotto non degradabile per effetto organico-batterico.

### CLASSIFICAZIONE

Le conce vengono classificate a seconda del tipo di conciante o del tipo di legame che sono in grado di instaurare col collagene. ▲

- concianti**
- **inorganici**: Cr, Al, Fe, Zr, Ti
  - **organici**: tannini (sintetici o vegetali), olio, aldeidi, paraffine clorosolfonate

Del gruppo dei concianti inorganici fanno parte anche la silice e i fosfati, ma questi hanno importanza secondaria visto che non sono mai stati utilizzati nell'industria.

I possibili legami collagene-conciante che si instaurano nella concia sono:

- **legame covalente dativo**: è il caso dei concianti minerali, si tratta di un legame relativamente forte che permette di ottenere un prodotto con discreta resistenza agli agenti chimici;
- **legame covalente**: è tipico delle conce all'olio, alle aldeidi e ai solfocloruri; è un legame forte che conferisce al cuoio grande resistenza agli agenti chimici;
- **legame ionico dipolare**: si tratta di interazioni ioniche o dipolo-dipolo, sono legami forti ma non conferiscono al cuoio particolare resistenza agli agenti chimici e all'acqua; si ottengono dalle conce vegetali e minerali.

A seconda della natura dei legami che si stabiliscono i cuoi presentano differenti stabilità alla temperatura, questa caratteristica viene espressa dalla Tg. Il tipo di concia che permette la Tg più alta è quella al cromo che presenta una Tg maggiore di 100°C, seguono poi la concia al ferro con Tg di circa 90°C e quelle organiche che stanno nel campo tra i 70 e gli 80°C. ▲

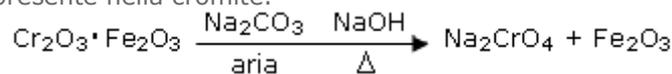
## CONCIA AL CROMO

### PREPARAZIONE DEL CONCIANTE AL CROMO

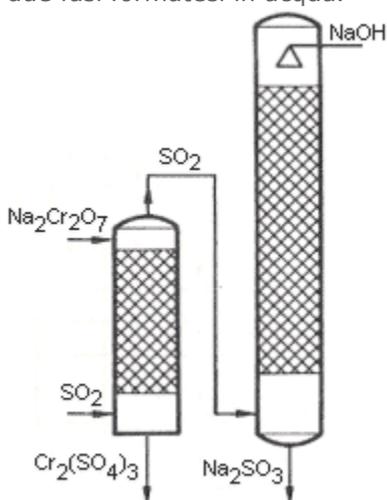
Il cromo viene aggiunto in forma di sale trivalente, i primi brevetti prevedevano l'uso di cloruro di cromo sostituito poi dal solfato di cromo.

Tutti i sali di cromo vengono preparati dalla cromite, minerale di formula  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  che si trova in forma relativamente abbondante nella crosta terrestre.

Il primo trattamento al quale viene sottoposto il minerale è un'ossidazione in aria e ambiente alcalino per trasformare tutto il cromo in cromato di sodio e permettere in questo modo la separazione dal ferro presente nella cromite.

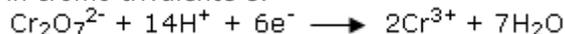


Per separare i due prodotti della reazione si effettua una lisciviazione, tutto il cromato va in soluzione mentre l'ossido di ferro precipita, a questo punto si filtra e si ha la totale separazione delle due fasi formatesi in acqua.



La soluzione di cromato viene preconcentrata fino al 50%; parte di questa è destinata all'ottenimento di sali esavalenti, l'altra di quelli trivalenti.

Il cromato viene trasformato in bicromato per acidificazione tramite acido solforico. A questo punto la reazione che trasforma il bicromato in cromo trivalente è:



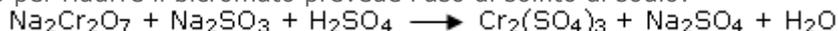
Industrialmente l'apporto di  $\text{H}^+$  non è dovuto all'uso dell'acido solforico bensì all'anidride solforosa che viene fatta gorgogliare nella soluzione acquosa di bicromato e che fornisce gli ioni idrogeno necessari:



Nel complesso la reazione sarà:



Un altro metodo per ridurre il bicromato prevede l'uso di solfito di sodio:



Analogamente la reazione può avvenire per ossidazione del bisolfito ( $\text{NaHSO}_3$ ) o del tiosolfato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

La soluzione contenente il cromo trivalente viene alla fine essicata (per ottenere prodotti in polvere) o preconcentrata (per ottenere i liquori).

Commercialmente i concianti al Cr vengono venduti in base al titolo espresso come  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , i liquori hanno concentrazioni variabili tra 12 e 13% (ne esistono comunque fino al 18%); i prodotti in polvere vengono invece venduti in concentrazione tra 24 e 26% (anche per questi esistono prodotti a titolo maggiore fino ad un massimo 30-31%).

E' importante che il titolo del prodotto sia noto e riproducibile nel tempo.

Il sale non è un solfato di cromo bensì un solfato basico di cromo:

liquori	12-13% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	27,15% $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$
polvere	25% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	54,3% $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$

la restante percentuale è acqua di cristallizzazione rimasta nelle polveri e sottoprodotti di reazione tra i quali il solfito di sodio. La differenza a questo punto è rappresentata dalla quantità di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  presente, lo ione solfito rientra nelle tabelle della legge Merli e il suo limite è abbastanza basso, cosicché saranno più apprezzati prodotti a basso contenuto di bisolfito e ad alto contenuto in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### COMPORTEMENTO DEI SALI DI CROMO IN SOLUZIONE ACQUOSA

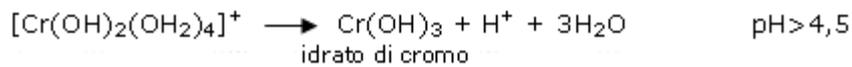
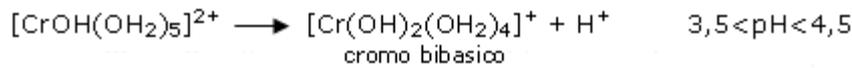
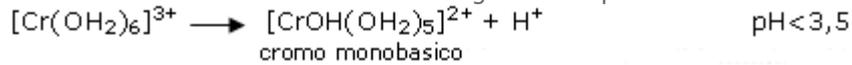
Il solfato di cromo è un sale di colore verde solubile in acqua il quale presenta la seguente reazione di dissociazione:



Il cromo è un elemento di transizione e come tale in acqua ha la capacità di formare complessi. In particolare il cromo trivalente forma un complesso stabile con 6 molecole d'acqua, il quale è noto come **cromo esaquo**:



Il cromo esaquo è un acido mediamente forte e dà origine a 3 equilibri di dissociazione:



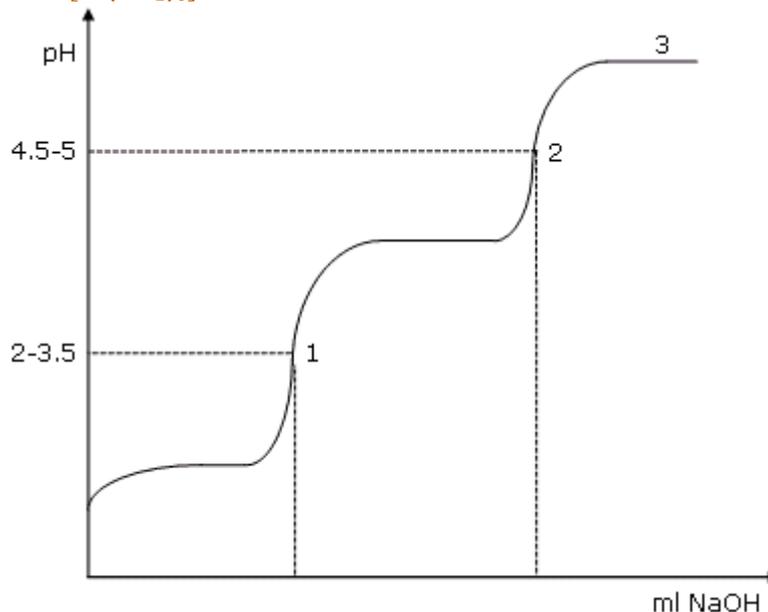
Questi equilibri sono identici a quelli di un acido triprotico, la presenza dell'una o dell'altra specie è funzione del pH.

Come si può rilevare dallo schema sopra riportato in condizioni ordinarie di pH il cromo esaquo si dissocia sempre, la sua colorazione violetta è visibile solo se il sale è perclorato di cromo e viene aggiunto ad una soluzione concentrata di acido perclorico. Per il solfato di cromo la colorazione violetta non è visibile a nessun valore di pH.

Per raggiungere il prodotto di solubilità,  $K_{ps} = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6,6 \cdot 10^{-31}$ , cioè in pratica precipitare il cromo trivalente sotto forma di idrato di cromo (verde), in condizioni ordinarie di concia si dovrebbe superare pH 4,5. Questo valore non deve essere mai raggiunto neanche localmente, l'idrato di Cr è infatti insolubile in acqua e non presenta alcun effetto conciante, essendo inoltre un precipitato di carattere gelatinoso ha l'unico effetto di imbrattare le pelli.

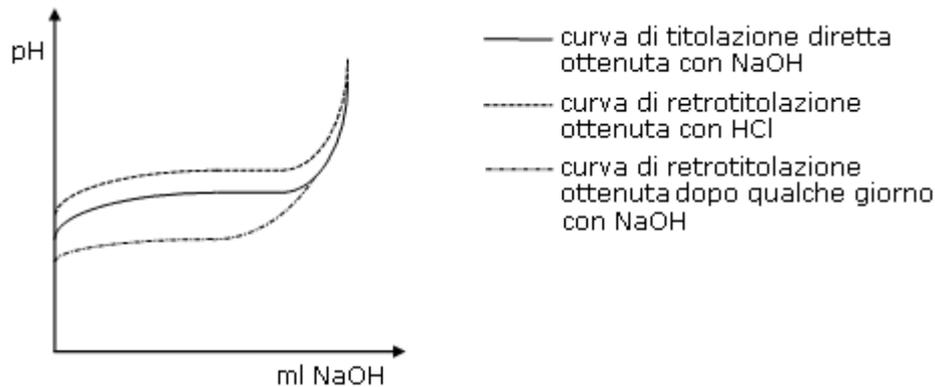
Visto che l'aggiunta del cromo avviene nel bagno di pikel (pH=2,5-3,0) per tutta la concia (che termina a pH 4,0) si avranno in soluzione come specie predominanti prima cromo monobasico e in seguito cromo bibasico.

Curva di titolazione del  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  con NaOH:



1. primo punto di equivalenza, in soluzione c'è tutto cromo monobasico
2. secondo punto di equivalenza, in soluzione c'è tutto cromo bibasico
3. se aggiungo ancora NaOH il pH si assesta fino alla totale precipitazione del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

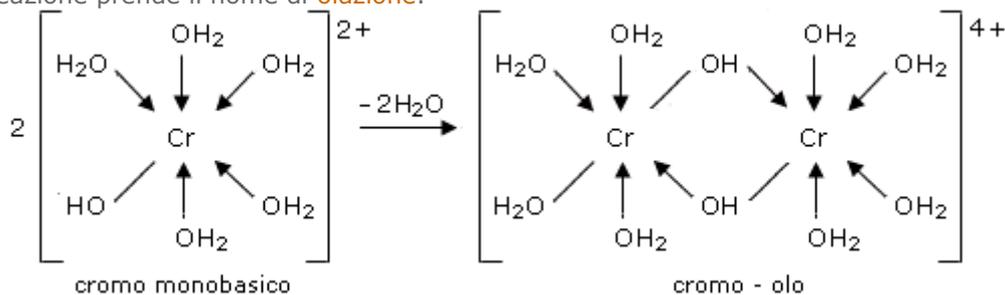
Curva di Bjerrum



Se si effettua una titolazione con NaOH 0,1N, su una soluzione di solfato di cromo e immediatamente si procede con una retrotitolazione con HCl 0,1N si ottengono due curve perfettamente uguali. La seconda (quella cioè riferita alla acidificazione) risulta leggermente più alta nel grafico, questo esclusivamente per effetto della diluizione che va ad interferire sul pH. Essendo le due curve perfettamente sovrapponibili si può affermare che l'equilibrio tra cromo esaquo e cromo monobasico è perfettamente reversibile. Se la retrotitolazione viene però eseguita dopo alcuni giorni si ottiene una curva totalmente diversa dalle prime due prese in esame; questo dimostra che l'acido aggiunto va ad abbassare il pH della soluzione e non a reagire con il cromo (che effettivamente dovrebbe comportarsi da base).

Questa osservazione porta alla conclusione che il cromo monobasico si modifica nel tempo formando delle specie stabili agli acidi.

Questa reazione prende il nome di **olazione**.



Come si vede in figura il ponte-olo è rappresentato da un gruppo idrossido che forma un legame covalente con un atomo di Cr e un legame coordinativo con un altro atomo di Cr. Quando il cromo monobasico subisce l'olazione non è più in grado di ritornare allo stato originale, e con questo si spiega l'anomalia della curva di Bjerrum ottenuta a qualche giorno di distanza.

La quantità e le dimensioni del cromo-olo che si forma sono funzione del tempo, della basicità (e quindi del pH), della concentrazione e della temperatura; ed è legata a tutte queste grandezze in modo direttamente proporzionale.

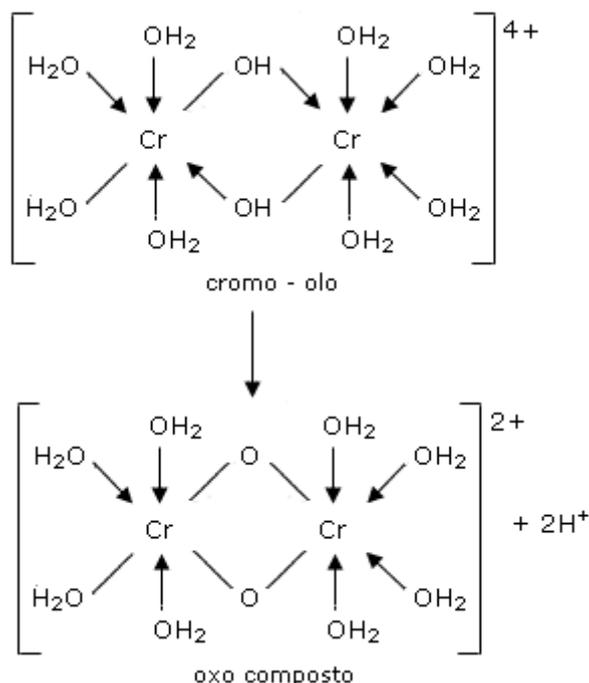
Maggiore è il **grado di olazione** (numero di complessi di Cr reticolati), maggiore è la grandezza della molecola. Essendo la concia un processo di reticolazione l'aumento delle dimensioni delle molecole aumenta le probabilità di attacco alle catene polipeptidiche allungandone la distanza utile, ma contemporaneamente rende più difficoltosa la penetrazione del prodotto attraverso la sezione della pelle.

Operando soprattutto sul tempo e sul pH si cercherà quindi di avere all'inizio del processo un conciante scarsamente reattivo ma penetrante e appena il passaggio della sezione sarà completato si procederà in modo da rendere più reattivo possibile il prodotto nei riguardi del collagene.

Il cromo monobasico penetra facilmente impiegando di norma 2-3h, trascorso questo tempo si basifica aumentando così la quantità di cromo bibasico che è la specie con maggior possibilità di formare cromo-olo. Al termine della basifica (circa 6h dopo l'inizio della concia) il cromo sarà quasi tutto olato.

L'aggiunta della base, o del sale a reazione alcalina, va fatta a rate e utilizzando i prodotti in maniera sufficientemente diluita allo scopo di non portare mai il pH a valori superiori a 4,5.

Il cromo-olo in seguito darà anche una ulteriore reazione, detta di oxalazione:



L'abbassamento del pH è rilevabile dopo una sosta a cavalletto di qualche giorno, la pelle passa dal pH di fine concia che è 3,7-3,8 a 3,2-3,3.

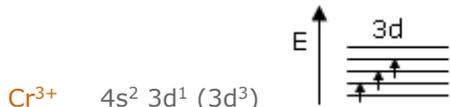
Il prodotto della reazione di oxalazione, grazie ai due legami covalenti dell'ossigeno con due atomi di cromo, manifesta una resistenza agli acidi ancora superiore a quella del cromo-olo.

### COMPLESSI DEL CROMO

Il Cr è un metallo di transizione di configurazione esterna:



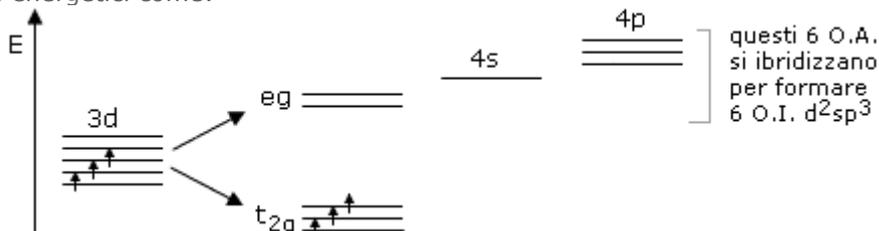
La configurazione del suo ione trivalente sarà quindi:



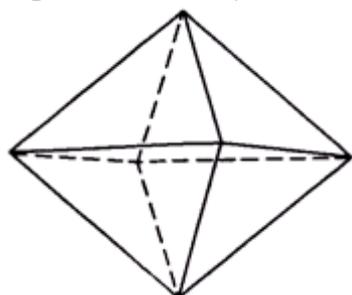
Una configurazione di questo tipo prevederebbe la formazione di complessi con 3 legandi, situazione verificata solo quando lo ione si trova nel vuoto.

Quando lo ione si trova in ambienti con gruppi che possono cedere elettroni i 5 orbitali d non sono più degeneri ma si dividono in due gruppi detti rispettivamente eg e t<sub>2g</sub>.

Supponendo che la configurazione esterna dello ione Cr<sup>3+</sup> sia 3d<sup>3</sup> possiamo rappresentarlo nella scala dei livelli energetici come:



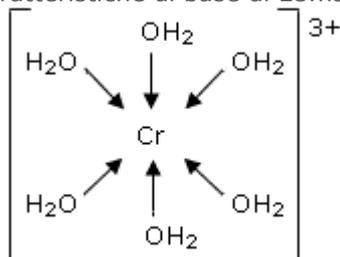
Gli eg sono 3 orbitali ad energia più bassa che vengono occupati dagli elettroni più esterni dello ione, i t<sub>2g</sub> invece sono 2 e grazie allo splittaggio acquistano una energia dello stesso ordine di grandezza degli orbitali 4s e 4p.



La vicinanza tra i livelli energetici porta alla ibridazione degli orbitali t<sub>2g</sub>, 4s e 4p ottenendo 6 orbitali ibridi degeneri (4 sul piano e 2 fuori dal piano) disposti ai vertici di un ottaedro denominati d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>. I legandi stanno ai vertici dell'ottaedro mentre il legante sta nell'incrocio delle diagonali della base.

La geometria di tutti i complessi di Cr sarà quindi quella ottaedrica, tutti i complessi avranno 6 legandi.

Lo ione cromo essendo carico positivamente è in grado di formare complessi con gruppi carichi negativamente o che manifestino caratteristiche di base di Lewis (donatore di elettroni).



La carica totale del complesso è la somma algebrica delle cariche del metallo centrale e quelle di tutti i legandi.

Anche per i complessi è possibile calcolare una costante di equilibrio che nella fattispecie prende il nome di costante di stabilità ( $K_s$ ) o instabilità a seconda che si prenda in esame la reazione diretta o quella inversa. Come per gli equilibri maggiore è la costante di stabilità più stabile risulta il complesso.



$$K_s = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{L}]^n[\text{Me}]}$$

$$K_i = \frac{1}{K_s}$$

Me = metallo legante

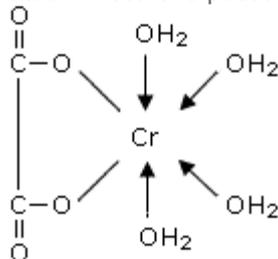
L= legando

$K_s$ = costante di stabilità

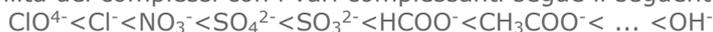
$K_i$ = costante di instabilità

Tra due legandi, uno neutro e uno carico negativamente, quello carico forma il complesso più stabile. Se il legando deriva dalla dissociazione di un acido, i complessi più stabili sono quelli formati con il legando che deriva dalla dissociazione dell'acido più debole. Ad esempio tra cloruro e formiato è quest'ultimo a dare complessi più stabili.

La molecola complessante deve essere di piccole dimensioni per potersi legare più facilmente, i complessi chelati sono particolarmente stabili visto che possono stabilire due legami.



La stabilità dei complessi con i vari complessanti segue il seguente ordine:



Ciascun complessante è in grado di spostare da un complesso tutti quelli che stanno alla sua sinistra e di essere spostato da quelli alla sua destra.

#### DETERMINAZIONE DELLA BASICITA' DEL CROMO

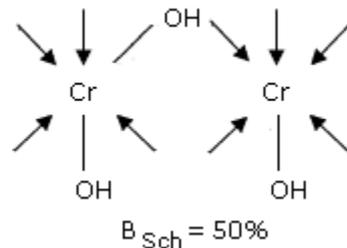
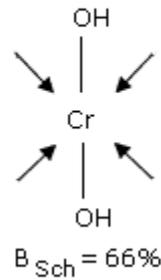
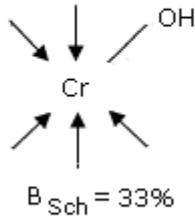
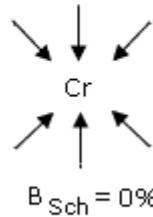
La basicità dipende dalla quantità di ossidrili presenti in un complesso.

Per esprimere questo valore esistono due unità: la basicità Schörlemmer (detta anche basicità percentuale) e la basicità Freiberg (o basicità in dodicesimi).

La **basicità Schörlemmer** esprime la percentuale di ossidrili presenti per complesso di cromo sul totale delle valenze principali del Cr (3).



$$\%Sch = \frac{n_{OH}}{3} \cdot 100$$



la freccia semplice indica una molecola d'acqua

La **basicità Freiberg** fa riferimento al numero di ossidrili legati ad un complesso formato da 4 atomi di cromo e quindi con un totale di 12 valenze.

Le due unità sono convertibili l'una nell'altra, la prima rimane comunque la più diffusa.

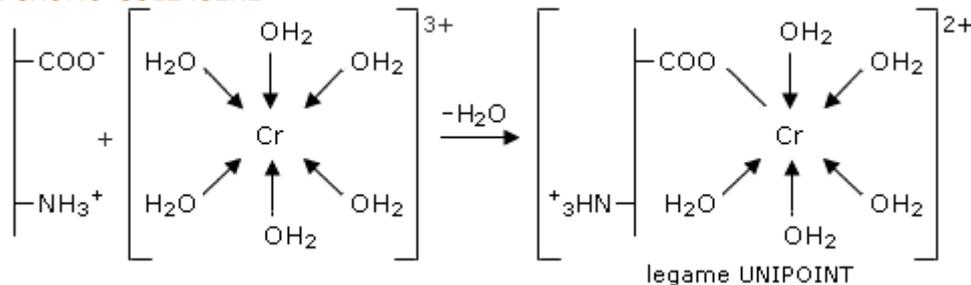
$$0/12 = 0\% B_{Sch}$$

$$4/12 = 33\% B_{Sch}$$

$$8/12 = 66\% B_{Sch}$$

$$12/12 = 100\% B_{Sch}$$

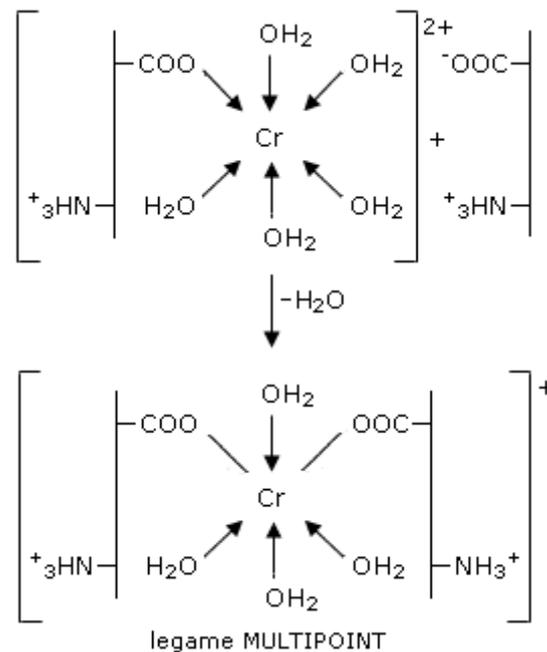
#### REAZIONE CROMO-COLLAGENE



Il gruppo amminico protonato non è in grado di reagire, vista la sua carica positiva, col cromo trivalente. Solo sotto forma di gruppo amminico sarebbe in condizioni di reagire con il cromo vista la disponibilità di un doppietto elettronico, questa condizione non viene presa in esame visto che durante il processo di concia il pH è al di sotto del P.I. quindi tutti i gruppi amminici sono protonati. A reagire col conciante cationico saranno quindi i gruppi carbossilici caricati negativamente.

Questa reazione trova conferma anche in alcuni esperimenti di laboratorio; conciando una pelle decarbossilata il conciante non lega con il collagene, nel caso invece di pelle deamminata la quantità di conciante fissata è la medesima di quella fissata sulla pelle non trattata.

Un legame di tipo **unipoint** come quello descritto in figura non è sufficiente a creare una reticolazione delle catene, si deve attendere che il complesso di cromo legni con due catene polipeptidiche formando così un legame cromo-collagene di tipo **multipoint**.



Non tutto il cromo introdotto riesce a formare legami multipoint: se almeno il 20% ci riesce la pelle si considera conciata.

La probabilità di formare legami multipoint aumenta con l'aumentare delle dimensioni del complesso, questo perché si rende possibile la reticolazione di catene distanti tra loro.

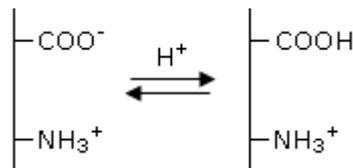
#### FATTORI CHE INFLUENZANO LA FORMAZIONE DEI COMPLESSI DEL CROMO ▲

1. pH
2. basicità
3. temperatura
4. concentrazione
5. tempo
6. mascheranti

##### 1. pH

Il pH influisce sia sui complessi di Cr che sulla reattività del Cr nei confronti del collagene.

Bisogna sempre tenere presente l'equilibrio di dissociazione dei gruppi carbossilici delle catene polipeptidiche.



Il gruppo carbossilico presenta una minima reattività anche nella sua forma non dissociata, si tratta pur sempre di un gruppo elettrondonatore.

Durante il processo di concia si cerca di mantenere il collagene non reattivo nei riguardi del conciante, se così non fosse il prodotto si fisserebbe tutto in superficie ostacolando il passaggio attraverso la sezione di altro cromo.

Il problema del passaggio del conciante attraverso la sezione è particolarmente importante quando si lavorano pelli a pieno spessore. Visto inoltre l'effetto astringente del Cr, se ne viene fissata una quantità troppo elevata dal lato fiore, non si ottiene più una superficie distesa ma increspata.

Valori di pH di poco inferiori a 3 sono sufficienti a rendere i gruppi carbossilici non dissociati, abbassare ulteriormente il pH non corrisponde ad un miglioramento delle condizioni cercate.

A pH di inizio concia tutto il cromo del bagno sarà in forma di cromo monobasico che presenta, come si è visto, bassa reattività con il substrato, ma penetra facilmente nella fibra.

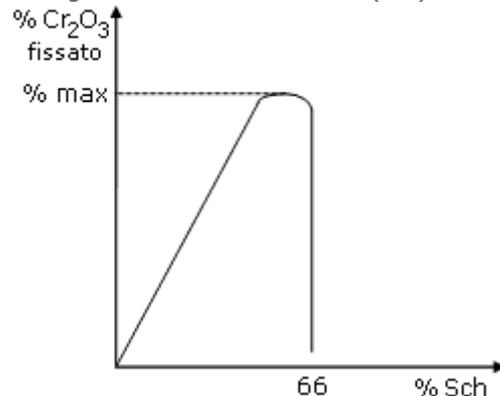
Nel momento in cui si supera pH 4 tutto il cromo è diventato bibasico e quindi notevolmente più reattivo nei confronti della pelle; pH 4 non va comunque mai superato visto che per concentrazioni normali di utilizzo a pH 4,5 comincia a precipitare il  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Superare pH 4 significa determinare uno spostamento della colorazione del wet-blue verso il verde, ciò non è apprezzato poiché per coprire la tonalità assunta sorgono nuovi problemi in fase di tintura.

##### 2. basicità

Nelle lavorazioni di concia il pH iniziale è quello del pikel (2,8 e 3); il cromo aggiunto avrà una basicità del 33%. A fine concia, dopo la basifica, il campo di valori di pH sarà quello del cromo bibasico cioè al 66% di basicità.

Aumentando la basicità aumenta anche la dimensione dei complessi di Cr. I complessi di grosse dimensioni si fissano con maggiore facilità, quindi dimensione dei complessi e % di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fissato sulla pelle aumenteranno in maniera proporzionale. Il limite di questa proporzionalità è costituito dal 66% di basicità, passata questa soglia inizia a formarsi il Cr(OH)<sub>3</sub> che non si fissa al collagene.

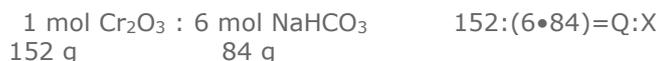


La concia va terminata a pH di poco inferiore al 4 e a questo valore la basicità sarà intorno al 60%. Per la **basifica** può essere usato qualsiasi prodotto, il sale più utilizzato rimane comunque il bicarbonato di sodio.



In questa reazione un sale di Cr trivalente a basicità 0% viene trasformato in un altro sale di basicità 100%.

Se invece di una mole di solfato di cromo viene considerata una mole di sesquiossido di cromo (P.M.=152 g/mol) otterrò la proporzione:



Tale proporzione indica che per portare 152 g di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dallo 0% al 100% di basicità occorrono 504 (6•84) g di NaHCO<sub>3</sub>.

Se si devono conciare A Kg di pelle in trippa con B% di sale di cromo avente titolo C% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, saranno introdotti nel bottale Q Kg di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e necessiteranno per la basifica (dallo 0 al 100% di basicità) X Kg di NaHCO<sub>3</sub>.

$$X = \frac{Q \cdot 6 \cdot 84}{152} = 3,31 \cdot Q$$

La quantità di NaHCO<sub>3</sub> viene meglio espressa se riferita all'aumento di 1°Sch (X') invece che all'aumento di 100°Sch (che non possiede interesse pratico).

$$X' = \frac{X}{100} = 0,0331 \text{ Kg NaHCO}_3/\text{Kg Cr}_2\text{O}_3$$

Passando dalle formule ad un esempio numerico possiamo supporre di dover conciare 100q di pelle in trippa con il 6% di salcromo 25/33 (quindi al 1,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

$$0,0331 \cdot Q \cdot \Delta_{\text{Sch}} = 0,0331 \cdot (10 \cdot 0,000 \cdot 0,06 \cdot 0,25) \cdot (60-33) = 134 \text{ Kg NaHCO}_3$$

Questa quantità di NaHCO<sub>3</sub> è necessaria alla basifica del salcromo aggiunto, ma non tiene conto dell'aumento del pH del bagno che contiene una notevole quantità di acido solforico e in alcuni casi anche di acido formico. Nel caso specifico quindi 134 Kg sono insufficienti.

Se la basifica avviene utilizzando altri sali si esegue il medesimo calcolo partendo sempre dalla reazione che porta il sale aggiunto dallo 0% al 100% di basicità. Altri sali che possono essere utilizzati per la basifica sono il carbonato di magnesio e l'ossido di magnesio.

### 3. temperatura

La temperatura influisce sugli equilibri idrolitici del Cr ma anche sulla sua reattività.

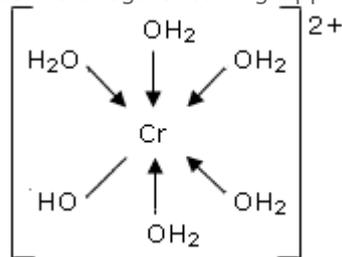
Tutti gli equilibri risultano spostati verso destra e quindi è favorita la formazione di complessi di Cr di elevate dimensioni. Aumenta così l'effetto conciante del Cr, ma contemporaneamente aumenta l'agitazione molecolare degli ioni in soluzione con il conseguente aumento della velocità di penetrazione del conciante attraverso la struttura fibrosa.

Durante la fase di concia la pelle ha comunque una Tg di circa 50°C visto che viene dai processi di riviera ed è la concia il trattamento che conferirà la resistenza idrotermica alla pelle.

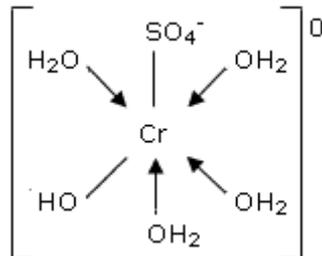
Aumentando troppo la temperatura si ha però un cambiamento della natura ionica dei complessi di Cr, che da cationici tendono a diventare neutri o addirittura anionici annullando in questo modo le

loro possibilità di reagire col conciante.

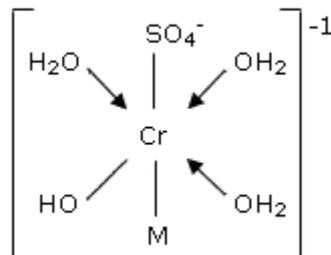
Il Cr monobasico è molto reattivo e tende a legarsi con i gruppi carbossilici del collagene



Aumentando la temperatura il Cr monobasico può reagire con altri ioni presenti in soluzione come ad esempio lo ione  $\text{SO}_4^{2-}$ .



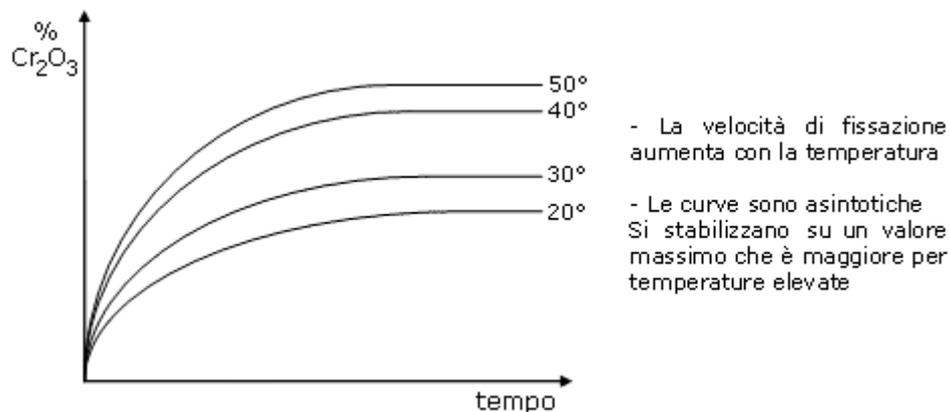
Con questa reazione avremmo l'annullamento della carica elettrica del complesso che, se reagisse con qualche mascherante addizionato nel bagno (indicato con M che rappresenta un gruppo caricato negativamente), si otterrebbe un ipotetico complesso di carica anionica (per maggiori dettagli si veda il punto 6).



Se questa trasformazione fosse veramente rilevante avremmo, con l'incremento della temperatura, l'annullamento dell'effetto conciante del Cr; i dati rilevati sperimentalmente hanno escluso questa ipotesi dimostrando che è molto più importante l'aumento dell'idrolisi e della velocità di penetrazione che non il decremento della reattività.

A inizio concia si parte quindi dalla temperatura del pikel, quindi  $20^\circ\text{C}$ , e si fa aumentare gradualmente fino ad un valore costante.

Per quanto riguarda la temperatura da mantenere si è visto che la quantità di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fissato aumenta sensibilmente tra i  $30$  e  $40^\circ\text{C}$  mentre questa variazione esiste, ma è molto più contenuta, per l'aumento da  $40$  a  $50^\circ\text{C}$ , per questo non si usa mai terminare la concia a temperatura superiore a  $40^\circ\text{C}$ .



Anche osservando la variazione dell'esaurimento del bagno non è conveniente aumentare ulteriormente la temperatura.

Se si lavorano fiori molto sottili la temperatura deve essere contenuta in quanto a temperature elevate il fiore risulta essere grossolano e poco uniforme.

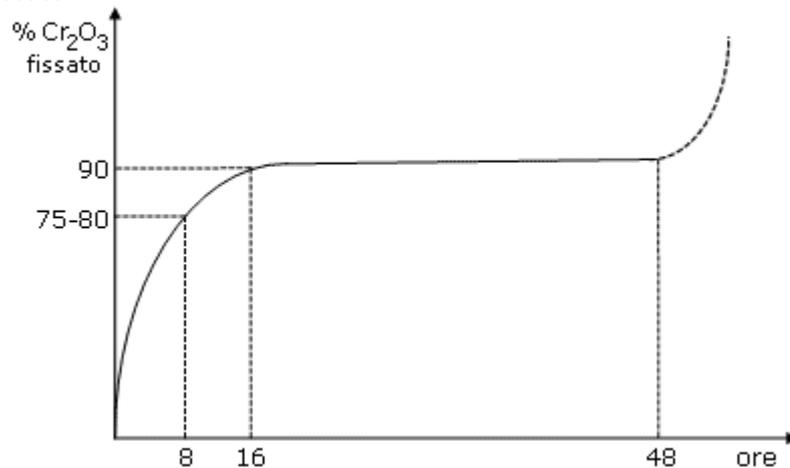
#### 4. concentrazione

Maggiore è la concentrazione maggiore è la velocità di fissazione durante gli stadi iniziali della concia, prolungando però i tempi di lavorazione si ottiene lo stesso esaurimento del bagno. Per tempi di lavorazione prolungati si intendono periodi di 2-3 giorni quindi evidentemente irrealizzabili nell'ambito industriale.

L'esaurimento migliora quindi lavorando con bagni corti ma questo non è sempre possibile, in alcuni casi lo sfregamento potrebbe lacerare il derma compromettendo il prodotto.

#### 5. tempo

La durata della lavorazione non ha molta influenza perché la reazione tra Cr e collagene è veloce, si deve tener conto però che sono necessarie circa due ore per la penetrazione del prodotto e che le aggiunte del basificante devono essere distanziate di un'ora. Il processo di concia si completa normalmente nel corso di 6-8 ore, prolungando ulteriormente la lavorazione non si ha un evidente aumento del Cr fissato.



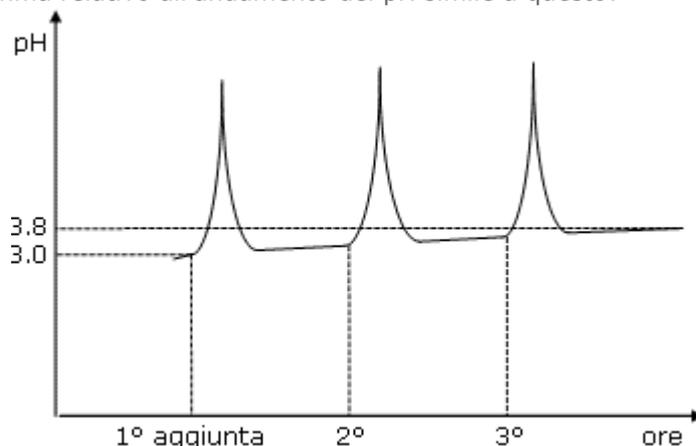
Tra le 16 e le 48 ore non vi è in pratica assorbimento del Cr da parte della pelle, questo è il tempo necessario per la trasformazione del Cr in soluzione da olo in oxo, avvenuta questa la fissazione può continuare.

Operativamente non si spinge mai la concia oltre le 12 ore per motivi pratici, ma già in 8-10 ore si raggiunge un esaurimento del 90% considerato sufficiente per proseguire.

#### 6. mascheranti

Si tratta di composti che servono a limitare la reattività del Cr nei confronti del conciante, la loro introduzione quindi facilita la basifica.

Basificando una concia eseguita con sali di Cr semplici con bicarbonato di sodio (o altro sale analogo) otteniamo un diagramma relativo all'andamento del pH simile a questo:

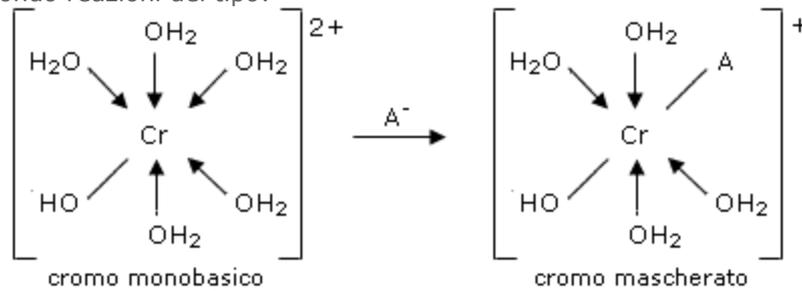


I picchi corrispondono alle aggiunte di bicarbonato; quando la soluzione alcalina si meschia al bagno acido provoca un istantaneo brusco innalzamento del pH nel punto in cui cade, dopo 3-4 minuti l'omogeneizzazione della soluzione dovuta alla rotazione del bottale riporta il pH a valori prossimi a quelli precedenti l'aggiunta. Questi picchi si ripetono ad ogni aggiunta.

Localmente, cioè dove cade la soluzione di basificante, si può superare il pH di precipitazione dell'idrato. L'idrato insolubile si deposita sulle fibre imbrattando il lato fiore e creando delle macchie verdastre che risultano molto difficili da coprire con la tintura.

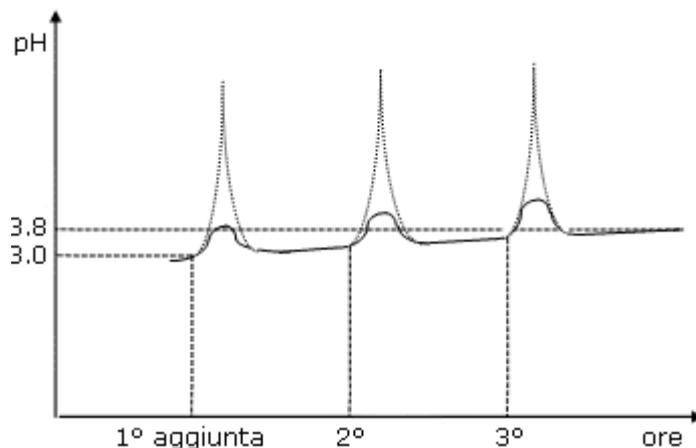
Per limitare le brusche variazioni di pH si aggiungono i mascheranti che chimicamente sono anioni di

natura organica o inorganica che entrano a far parte dei complessi di Cr limitando la sua reattività col collagene secondo reazioni del tipo:



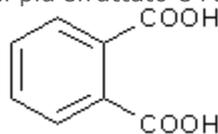
dove A<sup>-</sup> è un gruppo anionico che funge da mascherante.

La loro presenza permette di attenuare i picchi visti nel grafico tracciato precedentemente, infatti prima di tornare ad avere delle brusche variazioni di pH si deve neutralizzare totalmente il mascherante.

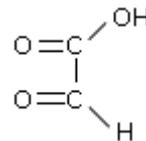


Le sostanze più utilizzate come mascheranti sono:

- acido formico e suoi derivati;
- acido acetico anche se ha un pKa=4,7 quindi ha il suo massimo effetto tampone ad un valore di pH superiore a quello di precipitazione dell'idrato di Cr;
- acidi bicarbossilici alifatici a patto che abbiano un pKa<4, da questo gruppo devono essere esclusi l'acido ossalico e l'acido tartarico visto che si tratta di complessanti troppo forti che impediscono la reazione tra Cr e collagene;
- acidi bicarbossilici aromatici, tra questi il più sfruttato è l'acido o-ftalico;

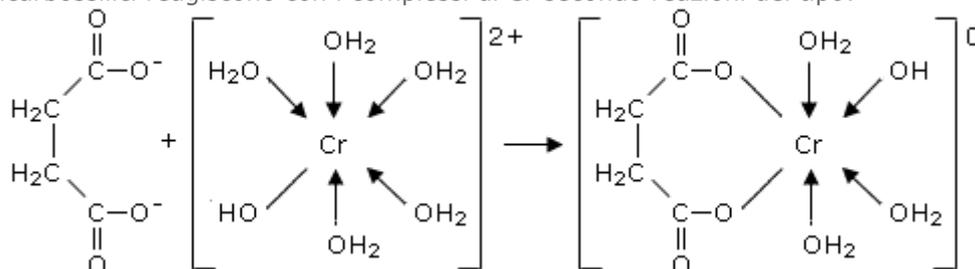


- acido gliossilico



Teoricamente possono essere utilizzati come mascheranti tutti i composti organici che abbiano reazione acida con pKa=3,5-4,0.

Gli acidi bicarbossilici reagiscono con i complessi di Cr secondo reazioni del tipo:

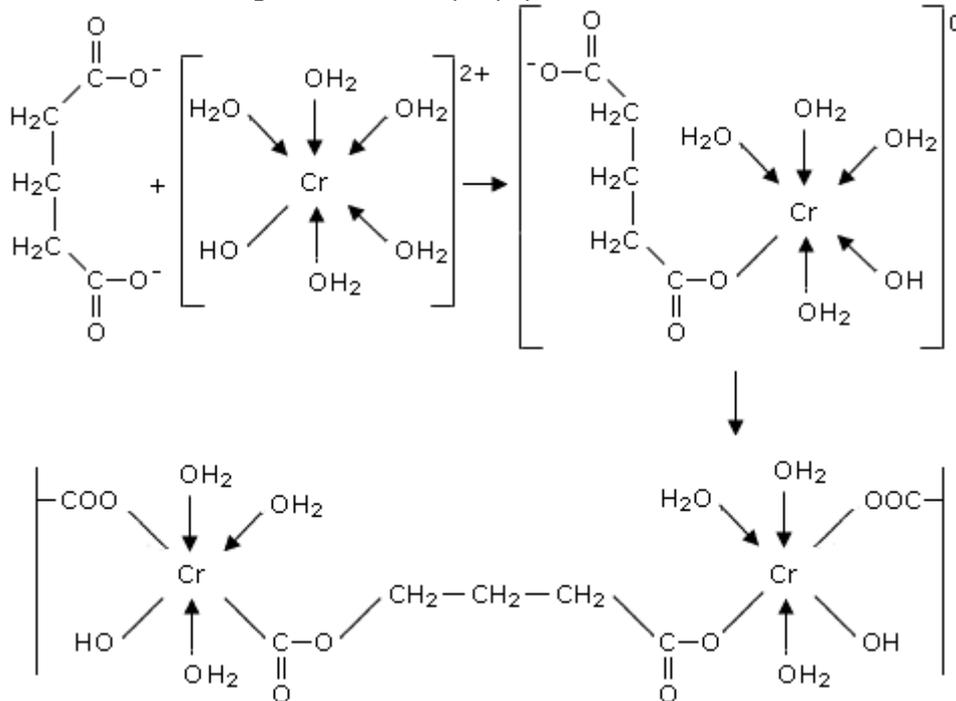


Il complesso formato nella reazione non ha carica ed è quindi poco reattivo, ciò gli permette di attraversare la sezione molto più rapidamente. Aggiungendo ancora mascherante potrebbero formarsi complessi che contengono due molecole di mascherante per ogni atomo di Cr, questi

saranno caricati negativamente.

La facilità con cui il Cr può ora attraversare la sezione fa diminuire i tempi di lavorazione e migliora la distribuzione del Cr nei vari strati.

Se pensiamo poi ad altri acidi bicarbossilici che nonostante le loro due cariche non sono in grado di formare due legami col Cr, noteremo come le elevate dimensioni del complesso permettono reazioni che favoriscono l'istaurarsi di legami tra catene polipeptiche diverse.



I vantaggi di utilizzare dei mascheranti sono quindi:

1. concia più veloce;
2. concia più uniforme attraverso la sezione;
3. il cuoio ha un colore più tendente al blu e quindi è più facilmente tingibile;
4. il cuoio conserva un fiore più fine, grazie alla limitata reattività del Cr che contiene l'effetto astringente della reazione;
5. migliorano l'esaurimento del bagno;
6. migliorano la pienezza del cuoio;
7. aumentano la temperatura di contrazione, questo non vale però per i mascheranti chelanti;
8. limitano le variazioni repentine di pH annullando la possibilità di trovare macchie verdastre sul fiore dovute ad aggiunte troppo abbondanti;

### CONCIA AD UN BAGNO

Il primo brevetto di questa concia, che utilizza un sale di Cr trivalente, risale al 1910.

La lavorazione ha inizio col bagno di pikel preparato a pH 2,5-3,0; a questo viene aggiunto il sale di Cr trivalente in modo che la quantità, espressa in funzione del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcolata sul peso trippa sia compresa tra l'1,5 e il 2%. E' necessario quindi conoscere il titolo del prodotto utilizzato.

Il Cr è generalmente a bassa basicità quindi poco reattivo ed in grado di penetrare.

Si attendono quindi 2-3 ore a seconda dello spessore e si iniziano i controlli per stabilire se anche gli strati più interni sono stati raggiunti dal conciante; questa prova consiste nel tagliare la pelle e osservare la colorazione della sezione, se il tipico colore blu-verde è uniforme si può procedere, se si notano delle sezioni ancora biancastre è necessario attendere.

Ora si aggiunge bicarbonato di sodio (o un altro sale a reazione alcalina) in modo da aumentare la basicità del Cr fino al 60%Sch. Le aggiunte vanno fatte a rate di un'ora tra una e l'altra e alcuni minuti dopo l'aggiunta si controlla il pH, quando si è giunti a pH stabile di 3,7-3,8 (valore al quale la basicità è 60%Sch) si lascia il bottale in rotazione per un minimo di 6-8 ore fino a un massimo di 12. Per stabilire se la pelle è conciata si fa un controllo con la bollitura, questa prova consiste nel tagliare un pezzo di pelle di superficie nota (ad esempio 10X10cm) e immergerlo in acqua bollente per un minuto, se la diminuzione di superficie è minore del 5% la pelle di considera conciata mentre se è maggiore il processo richiede ulteriore tempo.

Quando si decide di scaricare prima di estrarre le pelli dal bottale è utile lavarle con 100% acqua e 0,1% di acido formico in modo da eliminare con l'acqua il Cr non fissato. Se non si elimina questo eccesso di Cr durante la sosta a cavalletto il contatto con l'aria potrebbe ulteriormente basificare e quindi provocare una sovraconcia superficiale che causa degli aloni verdastri difficili da coprire.

L'operazione di scarico del bottale si esegue rovesciando le pelli in dei cassoni forati, la loro permanenza in questo stato deve essere minore possibile altrimenti le pelli così avvolte formano delle sacche contenenti bagno di Cr e il loro irregolare contatto può provocare delle rigature a ragnatela, dovrebbero per questo essere al più presto sollevate e caricate o su cavalletti o su bancali.

Eventuali variazioni possono essere eseguite sulle caratteristiche del bagno (cioè temperatura, concentrazione del bagno, tempo di rotazione ...), sui prodotti utilizzati (ad esempio sulla basicità del sale), sul sistema di basifica (utilizzo di altri sali).

### CONCIA A DUE BAGNI ▲

Si tratta di un brevetto precedente che risale al 1858. Non si utilizza Cr trivalente bensì esavalente contenuto nel bicromato di sodio.

Il Cr esavalente non ha alcun effetto conciante, infatti nel primo bagno si impregna la pelle di Cr esavalente mentre nel secondo bagno si effettua la riduzione da Cr esavalente a Cr trivalente.

1° bagno: 50-70% H<sub>2</sub>O

5% Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

4-5% HCl commerciale al 37%

3-4 ore di rotazione fino a completa impregnazione (arancione in tutta la sezione)

Le pelli che subiscono questo trattamento non sono piklate ma è lo ione bicromato a impedire il gonfiamento osmotico.

A questo punto si potrebbe scaricare ma il Cr esavalente è cancerogeno e il limite accettato nelle acque di scarico è molto basso. Si preferisce quindi proseguire nello stesso bagno.

2° bagno: si aggiunge tiosolfato di sodio che agisce sia da riducente che da basificante. L'aggiunta va fatta molto lentamente (a rate) altrimenti la reazione di riduzione è accompagnata da una dismutazione che porta il tiosolfato a solfito e zolfo. Lo zolfo come noto è colloidale e la sua formazione all'interno della pelle conferisce pienezza al cuoio.

Il cuoio ottenuto con la concia a due bagni ha un tatto più pieno rispetto a quello lavorato con la concia ad un solo bagno.

La concia a due bagni è stata abbandonata perché è più laboriosa e gli scarichi producono un inquinamento superiore. Il Cr esavalente è cancerogeno e il suo limite è 0,2mg/l, inoltre le acque che lo contengono sono difficili da trattare. Si tratta di un processo ancora utilizzato in alcuni Paesi dove il bicromato di sodio è più economico.

### VARIAZIONE DEL P. I. ▲

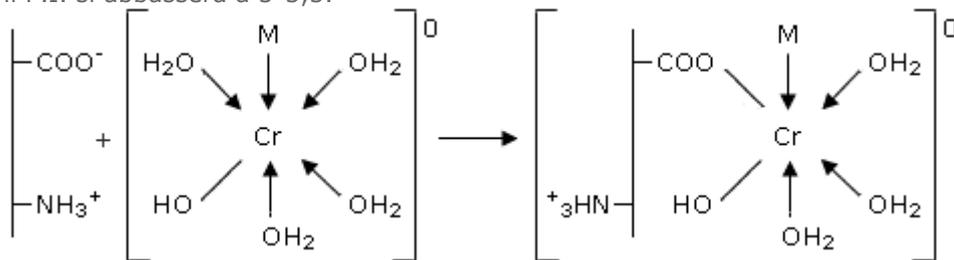
Il P.I. varia poiché il conciante va a legarsi con i gruppi carbossilici liberi e quindi c'è una variazione del rapporto tra gruppi amminici e gruppi carbossilici.

Diminuendo la quantità dei gruppi carbossilici aumentano le cariche positive (dovute all'eccesso di gruppi amminici) quindi il P.I. aumenta.

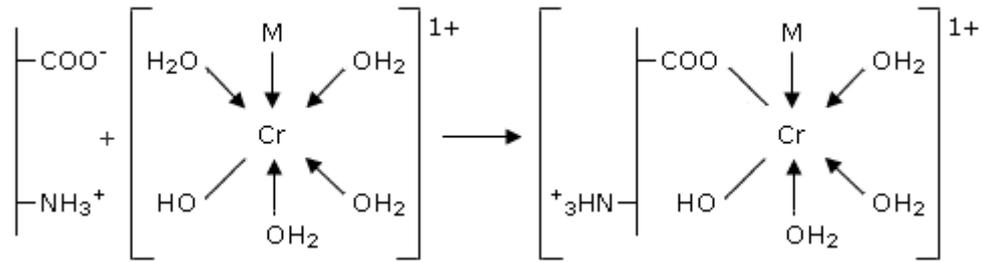
Il P.I. della pelle in trippa è 5,5 dopo la concia con solfato basico di Cr il P.I. del cuoio diventa 6,5-7.

Questo valore dipende anche dal tipo di mascherante eventualmente utilizzato.

Lasciando poi le pelli a magazzino per qualche settimana in modo da permettere la reazione di oxalazione il P.I. si abbasserà a 5-5,5.



In questa ipotetica reazione si vede come il collagene al P.I. reagisce con il cromo monobasico che contiene anche un gruppo mascherante (M) il quale annulla la carica totale del complesso (in questo caso M come ione libero deve avere due cariche negative). Le cariche complessivamente non variano quindi non vi è variazione del P.I. della pelle.



Secondo quest'altra reazione un cromo monobasico mascherato con carica complessiva positiva si lega al collagene aumentando le cariche positive totali e portando in questo modo ad un aumento del P.I.; l'entità di tale aumento dipende dunque dalla quantità di Cr fissato.

La conoscenza del P.I. della pelle dopo concia assume una rilevante importanza nello stabilire le condizioni di tintura ed ingrasso.



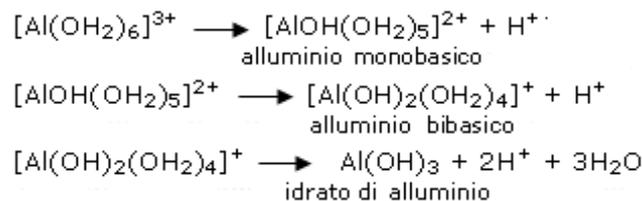
## CONCIA ALL'ALLUMINIO

La concia all'alluminio è il tipo di concia minerale più antico. Il primo conciante utilizzato è stato l'allume di rocca (minerale di formula  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ) che abbinato al giallo d'uovo come ingrassante e alla farina fossile come agente riempiente costituisce la cosiddetta concia glassè. Con questo trattamento si ottiene un cuoio bianco, morbido ed elastico che veniva utilizzato soprattutto nella produzione di guanti in pelle di montone.

L'allume di rocca è ancora utilizzato come prodotto conciante, ma può essere sostituito con altri sali di alluminio ad esempio solfato, policloruro o triformiato.

### GENERALITA' SULL'ALLUMINIO E CONFRONTO CON IL CROMO

Il comportamento delle soluzioni di alluminio è uguale a quello delle soluzioni di cromo, ad esempio il solfato di alluminio in acqua dà una reazione acida caratterizzata da tre equilibri idrolitici del tutto uguali a quelli visti per il cromo.



Il complesso alluminio esaquo si forma istantaneamente dalla dissociazione del sale in acqua, mentre come ultimo composto della serie di equilibri abbiamo l'idrato di alluminio che è un sale insolubile di colore bianco.

Gli ioni  $Cr^{3+}$  e  $Al^{3+}$  differiscono però per la configurazione elettronica esterna che nel caso dell'alluminio corrisponde a quella del neon e perciò presenta una notevole stabilità.

La possibilità dello ione di formare complessi deriva dalla ibridizzazione degli orbitali atomici più esterni che sono vuoti, cioè dei 3s, 3p e 3d. L'alluminio impegna un orbitale s, tre orbitali p e due orbitali d per formare sei orbitali ibridi del tipo  $d^2sp^3$  che presentano la stessa forma, geometria e disposizione spaziale degli orbitali ibridi visti per il cromo.

Impegnando gli orbitali del livello energetico più esterno gli orbitali ibridi dell'alluminio risultano meno stabili a confronto con quelli del cromo, questa differenza si riscontra in tutti i complessi formati dall'alluminio.

La diversa stabilità dei complessi provoca essenzialmente tre diversità tra i processi di concia condotti con i due minerali:

1. i tre equilibri idrolitici sono nettamente più spostati verso destra rispetto a quelli del Cr, conferiscono così alle soluzioni di Al, a parità di concentrazione e tipo di sale, un pH inferiore;
2. i tre equilibri idrolitici sono contenuti tutti in circa una unità di pH mentre quelli del cromo in 3-4. Questo si traduce nella difficoltà di effettuare una basifica e, per ovviare a questo inconveniente, si deve necessariamente lavorare in ambiente ampiamente mascherato in modo da rallentare il processo di precipitazione dell'idrato di Al;
3. l'Al forma dei complessi contenenti diversi atomi di metallo che come forma e struttura sono uguali a quelli del Cr ma presentano una minore stabilità, ad esempio l'aggiunta di acido è sufficiente a riportare l'alluminio da bibasico a monobasico. Nel processo di oxalazione l'Al forma complessi del tipo indicato nella prossima figura; si noti che l'oxo composto contiene un solo ponte ossigeno tra i due atomi del metallo contro i due presenti negli oxo composti del cromo. Questo spiega la minor stabilità.

Per migliorare le condizioni della concia all'Al vengono introdotti assieme al conciante dei mascheranti; devono necessariamente essere dei mascheranti più forti rispetto a quelli utilizzati insieme al Cr. Gli ioni generalmente utilizzati sono ossalato, tartrato o formiato, i primi due nel caso della concia al Cr non potevano essere utilizzati poiché i complessi risultavano essere così stabili da impedire la concia. Come è stato in precedenza osservato l'Al richiede l'uso di questi mascheranti molto forti in modo da sopportare eventuali brusche variazioni di pH.

Utilizzando l'Al e il mascherante in rapporto molare 1:1 si ottiene al massimo una basicità del 40%, mentre se il sale ha una basicità inferiore al 20% non viene considerato stabile perché troppo suscettibile alle aggiunte del basificante.

I complessi di Al non arrivano mai alla stessa basicità di quelli di cromo formando così dei complessi Al-collagene di dimensioni inferiori rispetto a quelle ottenibili con la concia al Cr.

Anche dal punto di vista dell'inquinamento le acque contenenti Al sono più difficili da trattare e i limiti prescritti dalla legge Merli sono di 1mg/l per la tab.A e 2mg/l per la tab.C, che sono esattamente la metà di quelli prescritti per il Cr.

### FORMULAZIONE DEL PROCESSO

Come conciante era molto utilizzato l'allume di rocca che è stato poi sostituito dal policloruro di Al. Questi sali non sono mascherati e per questo motivo oggi è più conveniente usare il formiato di Al che è già mascherato.

Si effettua un pikel normale e si aggiunge il 2% espresso come  $Al_2O_3$ . La velocità di penetrazione è elevata e una sezione di medio spessore viene attraversata completamente in due ore. A questo punto si comincia a basificare e si aggiunge insieme al basificante un agente ingrassante (che nel caso della concia glassè era il giallo d'uovo) che va scelto tra quelli con elevata resistenza agli elettroliti.

Alla fine del processo si scarica il bagno e le pelli vengono messe a magazzino per qualche settimana in modo da permettere il completamento della concia.

Trascorso questo periodo di sosta a magazzino si effettua la sbagnatura, cioè si lavano le pelli con sola acqua in modo da eliminare tutti i sali di Al solubili non ancora fissati. Eventualmente si aggiungono durante la sbagnatura dei composti in grado di formare dei sali solubili con Al; l'eliminazione dei sali solubili deve essere molto accurata in quanto la loro presenza non permette di ottenere dei cuoi finiti morbidi.

Al termine della sbagnatura si asciuga il cuoio risulta così ancora rigido ma raggiungerà la morbidezza desiderata solo dopo palissonatura.

Nelle fasi precedenti di riviera è necessario effettuare una decalcinazione perfetta in quanto anche il minimo residuo di alcalinità nella sezione potrebbe provocare la precipitazione dell'idrato di Al che, come deposito insolubile sulle fibre, compromette la morbidezza del cuoio.

Per aumentare la resistenza idrotermica del cuoio conciato all'alluminio si può aggiungere del Cr (o riconciare con Cr) in modo da reticolare meglio le fibre.

Altro uso dell'Al è quello di aggiungerlo insieme al Cr, in questo modo si formano dei complessi che presentano nei riguardi del collagene la medesima stabilità di quelli contenenti solo Cr ma si ha il vantaggio di contenere le quantità di Cr scaricate.

### CARATTERISTICHE DEL CUOIO CONCIATO ALL'ALLUMINIO

I cuoi conciati all'Al sono meno reticolati rispetto a quelli conciati al Cr (vista la minore basicità del sale conciante) e per questo motivo presentano una resistenza idrotermica più scarsa espressa da una Tg di

80-85°C.

Il cuoio a fine concia sarà di colore bianco e quindi saranno possibili tinture più uniformi e toni più puri. In genere i coloranti formano dei complessi più brillanti con l'Al rispetto agli equivalenti contenenti Cr. Essendo le fibre meno reticolate aumenta la resistenza allo strappo, l'adesione tra i vari strati delle fibre è maggiore quindi aumenta la smerigliabilità della pelle.

Quest'ultima caratteristica ha fatto sì che la concia all'Al venga utilizzata in particolare modo nel campo degli articoli scamosciati.



## CONCIA AL FERRO

L'introduzione di questo tipo di concia risale al 1770. Utilizzata per molto tempo oggi è stata definitivamente abbandonata poiché il trattamento con sali di Fe rende il cuoio di colore giallo marrone.

Si usano sempre dei sali trivalenti di Fe quali cloruro e solfato, questi in acqua sono in grado di dare tre equilibri idrolitici del tutto uguali a quelli visti per Cr e Al con la differenza che questi ultimi risultano essere molto più spostati verso destra e quindi realizzano in soluzione un pH nettamente acido. Per concentrazioni normali di utilizzo le soluzioni di Cr hanno pH 2,8-3,0 mentre quelle di Fe presentano un pH di circa 1,8-2,0.

Essendo il Fe più acido questa sua caratteristica rende la basifica notevolmente più difficoltosa, infatti nella basifica dei sali di Cr prima di raggiungere l'idrato si deve muovere il pH di 1,5 unità, per l'Al sono sufficienti 0,5 unità, mentre per il Fe l'idrato si forma istantaneamente con l'innalzamento del pH. Per questa sua peculiarità è sempre necessario lavorare con sali di Fe fortemente mascherati.

Operativamente si segue lo stesso processo della concia al Cr, si preparano le pelli piklate ma a pH inferiore rispetto al pikel che si esegue prima della concia al Cr.

Si può ora aggiungere il sale di Fe fortemente mascherato ad esempio citrato, tartrato o polifosfati. Si attende la completa penetrazione del sale e poi si inizia a basificare (solo se il sale è mascherato), fino a pH 3,8-4,0.

Il rapporto mascherante-Fe deve essere intorno 0,5:1; aumentando ulteriormente il quantitativo di mascherante non si aumenta il grado di concia che si stabilizza con questi rapporti intorno ad un massimo del 15% di Fe espresso come  $Fe_2O_3$  che conferisce al cuoio una Tg di circa 95°C.

A fine concia il cuoio ottenuto è di colore giallo marrone, anche per il Fe si impilano le pelli e si lasciano a magazzino in modo da permettere il completamento del processo di concia, cioè come nelle lavorazioni precedentemente descritte la formazione di oxo composti.

Durante questa sosta a magazzino il Fe ancora presente nella pelle può essere ridotto dal collagene provocando la rottura delle catene polipeptidiche; il Fe viene poi ossidato ad opera dell'aria e questa reazione può proseguire in un ciclo continuo fino a rendere le fibre frammentate a tal punto da rendere la pelle inservibile.

Questo processo viene ostacolato aggiungendo dei mascheranti che siano in grado anche di aumentare il valore di  $E^\circ$  della reazione Fe-collagene fino al punto di non renderla più spontanea. Il cuoio conciato al Fe non presenta inoltre particolare stabilità al lavaggio, il progressivo contatto con l'acqua lo deconcia progressivamente fino a degradarlo



## CONCIA ALLO ZIRCONIO

In questa concia viene utilizzato un minerale abbastanza abbondante in natura, esso si trova sotto forma di biossido di Zr ( $ZrO_2$ ) o silicato di Zr ( $ZrSiO_2$ ). Il brevetto di questa concia risale al 1931 ma la sua scarsa diffusione è dovuta essenzialmente all'alto costo dei sali utilizzati che, nonostante l'abbondanza dell'elemento, hanno un costo di trasformazione molto elevato.

Lo Zr è un elemento di transizione il cui numero di ossidazione più stabile è +4. In soluzione acquosa non si trovano comunque ioni  $Zr^{4+}$  ma ioni  $ZrO^{2+}$  detto ione zirconile. Anche lo Zr in acqua è in grado di formare dei complessi che comprendono nella loro sfera di coordinazione fino a 7-8 legandi.

Tecnicamente anche i sali si considerano formati dallo ione zirconile, quindi non si avrà il solfato di Zr ma di zirconile (con formula  $ZrOSO_4$ ) ed allo stesso modo non avremo il cloruro di Zr ma di zirconile.

Anche i complessi saranno formati dallo zirconile come legante.

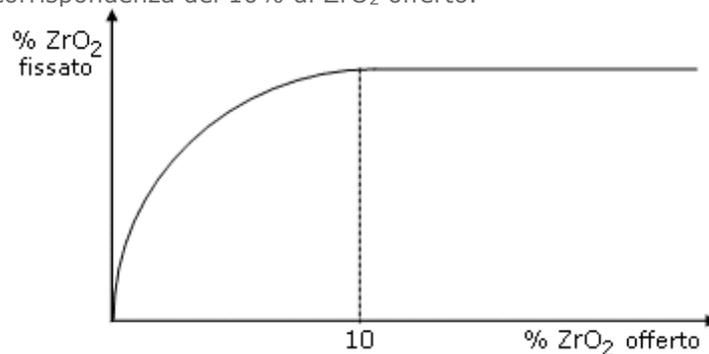
Per quanto riguarda la basicità si esprime considerando la valenza 4+ quindi complessi contenenti un gruppo OH verranno considerati, secondo la definizione, al 25% di basicità.

I complessi monobasici e superiori sono in grado di formare olo ed oxo composti simili a quelli visti per il cromo ma aventi un numero complessivo di atomi di metallo inferiore; ciò conferisce allo zirconio delle caratteristiche riempienti minori.

Il processo di concia ha inizio dal bagno di pikel che deve essere preparato a pH inferiore rispetto a quello della concia al cromo, valore compreso tra 1 e 2,4. I sali utilizzati sono a bassa basicità e mascherati con formiato, acetato o citrato ma mai con composti chelanti che formerebbero complessi troppo stabili.

Al pH di concia lo zirconio in soluzione è già parzialmente oxalato a causa causato degli equilibri idrolitici che sono ampiamente spostati verso destra.

La quantità di zirconio fissata al cuoio aumenta con l'aumentare dello zirconio offerto fino ad un valore massimo raggiunto in corrispondenza del 10% di  $ZrO_2$  offerto.



Lo stesso grafico rappresenta anche la variazione della Tg contro lo  $ZrO_2$ , anche in questo caso il valore massimo si raggiunge al 10% di zirconio offerto al quale corrisponde una Tg di 96°C.



## CONCIA ALL'OLIO

Si tratta certamente del più antico conciante organico, veniva impiegato per produrre il cuoio scamosciato o camoscio inteso seconda la prima definizione, data dalla associazione francese dei chimici del cuoio, come cuoio ovino privato del fiore e conciato con oli di animali marini.

Un olio per presentare delle caratteristiche concianti deve essere altamente insaturo, questa peculiarità è tipica degli oli degli animali marini.

Tecnicamente questa concia viene effettuata in due fasi distinte:

1. **impregnazione**: il conciante viene introdotto meccanicamente nella pelle. Per poter eseguire questa operazione si deve lavorare in bottali a martello, cioè bottali i cui pioli sono liberi di muoversi e di sbattere durante la rotazione contro le pelli. Questo processo non degrada la pelle visto che tutti i movimenti sono attutiti dal bagno.
2. **autossidazione**: consiste nel riscaldamento delle pelli a temperatura di poco inferiore ai 40°C. Le pelli vengono opportunamente ventilate e mantenute a temperatura pressoché costante. Durante questa fase l'ossidazione degli oli presenti porta alla formazione di prodotti in grado di reagire col cuoio e provocare l'effetto conciante. La reazione di ossidazione è una reazione esotermica quindi all'ingresso della camera le pelli vanno a contatto con aria calda, mentre a mano a mano che la reazione procede l'aria che va a contatto delle pelli deve necessariamente essere più fresca per evitare di superare i 40°C.

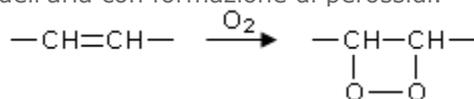
Il meccanismo della concia all'olio è relativamente complicato, non è possibile individuare un'unica reazione ma si tratta di un insieme di reazioni che probabilmente avvengono contemporaneamente ed in proporzioni diverse influenzando così diversamente sul grado di concia.

### MECCANISMO DELLA REAZIONE OLIO-COLLAGENE ▲

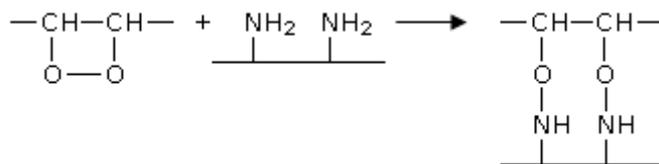
Il meccanismo si svolge attraverso una serie di reazioni che possiamo suddividere in due gruppi. La prima reazione è la polimerizzazione degli oli insaturi con formazione di una guaina molto sottile che riveste la fibra del collagene. Dovrebbe essere tale guaina ad evitare l'idrolisi del collagene e i conseguenti fenomeni putrefattivi, oltre che a attribuire al cuoio morbidezza derivante dallo scorrimento delle fibre le une sulle altre. Tuttavia questa reazione non spiega perché il cuoio conciato all'olio non presenti sostanze estraibili in solvente.

L'altro gruppo di reazioni prevede l'ossidazione dell'olio con formazione di composti che sarebbero in grado di reagire col collagene permettendo la concia.

I meccanismi proposti per questa reazione sono stati numerosi, il primo prevedeva la reazione tra l'olio altamente insaturo e l'ossigeno dell'aria con formazione di perossidi.

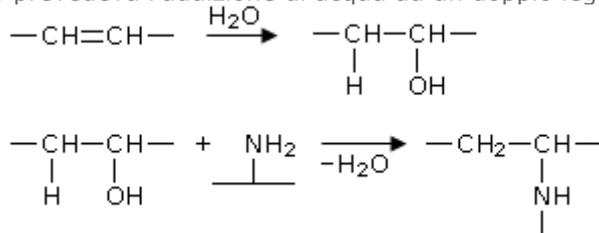


Questi perossidi sarebbero in grado di reagire coi gruppi amminici del collagene non protonati secondo la reazione:



Tale meccanismo è possibile anche se poco probabile dato che è molto difficile trovare due gruppi amminici che si trovino ad una distanza utile da permettere la reazione.

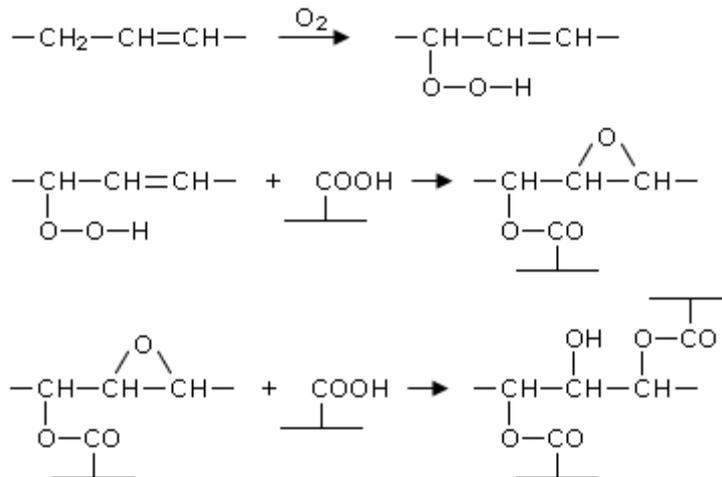
Altro meccanismo proposto prevedeva l'addizione di acqua ad un doppio legame:



In questo caso la reazione avviene con un solo gruppo amminico del collagene ed è quindi cineticamente favorita.

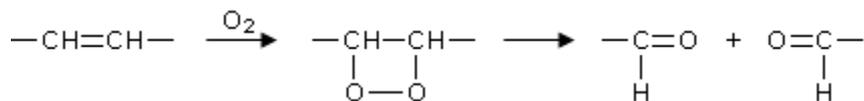
Altra reazione proposta per i doppi legami coniugati consiste nell'ossidazione con formazione di un

idroperossido che può reagire con due gruppi carbossilici di due catene diverse permettendo così la reticolazione



Quest'ultima reazione troverebbe conferma nella formazione di legami covalenti che impediscono l'estrazione con solvente.

Come ultima teoria è stato ipotizzato che non sia l'olio a conciare ma bensì i prodotti derivanti dalla sua degradazione.



Il perossido può scindersi in due aldeidi ed in questo modo da concia all'olio si passerebbe a concia all'aldeide. Ad avvallare questa teoria c'è l'odore di aldeide percepibile nelle camere di ossidazione, ma le caratteristiche della concia all'olio sono diverse da quelle della concia all'aldeide quindi questa reazione non può essere l'unica causa della reticolazione.

In ragioni diverse probabilmente tutte queste reazioni contribuiscono alla reticolazione che non è comunque spinta, si raggiungono infatti al massimo Tg di 80°C.

### FORMULAZIONE DEL PROCESSO ▲

Esistono due possibilità di condurre la concia all'olio, la prima è quella diretta che alla fase di impregnazione fa seguire quella di ossidazione, l'altro metodo consiste nel preconciare il cuoio con formaldeide.

Le pelli macerate vengono trattate con formalina (soluzione commerciale di formaldeide al 40%). Si mettono in bagno del 100% di acqua a 20°C e vi si aggiunge 1,5% formalina e 0,5% di NaHCO<sub>3</sub>, tutti pesi calcolati sul peso trippa. Si lascia ruotare per tre ore e si lasciano in bagno per 24 ore controllando che il pH sia stabile tra 8 e 8,5. A questo punto si scarica il bagno e le pelli vengono pressate e rasate dal lato carne, questa preconcia ha già portato la Tg intorno ai 70°C rendendole in questo modo rasabili.

Le pelli rasate vanno nel bagno a olio in bottale a martelli e vengono impregnate con olio di pesce in quantità variabile tra il 20 e il 40% (sul peso rasato). Così impregnate possono essere inviate alle camere di ossidazione per permettere le reazioni di reticolazione dell'olio. In alternativa se si possiede un bottale riscaldato a vapore l'autossidazione di può compiere direttamente nel bottale, si tratta di un processo vantaggioso che necessita però di un rigoroso controllo della temperatura poiché l'ossidazione dell'olio è una reazione esotermica e se la temperatura aumenta eccessivamente si rischia di superare la temperatura di gelatinizzazione. Se si esegue l'ossidazione in bottale questo deve necessariamente essere fornito di un sistema di circolazione di aria fredda per controllare la temperatura. Se l'olio non è ben solfitato si rischia inoltre l'autocombustione dell'olio che può innalzare rapidamente la temperatura portando le pelli fino alla combustione.

Per questi rischi di gelatinizzare la pelle l'ossidazione in camera rimane la più sicura.

Al termine della fase di ossidazione si asporta l'olio che non ha reagito lavando la pelle con solventi, la soluzione di solvente e grasso che si ottiene dal lavaggio viene trattata per recuperare il solvente e separarlo dal grasso (il grasso recuperato in questo modo prende il nome di Moellon-De Gras).

### CARATTERISTICHE E IMPIEGHI ▲

Peculiarità dei cuoi conciati all'olio sono il basso peso specifico e l'elevata resistenza allo strappo (migliore per le pelli non sfiorate). Sono in grado di scambiare elevati quantitativi d'acqua, resistono bene al lavaggio e sono stabili ai solventi e al sudore. Il colore chiaro li rende facilmente tingibili. Per contro presentano una resistenza idrotermica limitata, al massimo si raggiungono i 70-75°C.

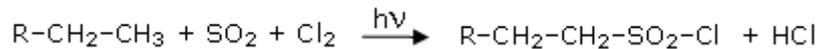
I cuoi conciati all'olio sono utilizzati soprattutto per produrre articoli sanitari come sottoteli per

ospedali, rivestimento interno per arti artificiali, sottosella. Quando sono esenti da sale e da sostanze estraibili sono usati per la filtrazione delle benzine avio.

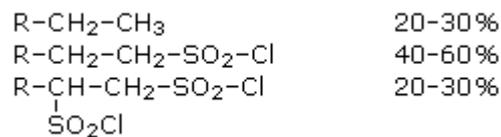


## CONCIA AI SOLFOCLORURI

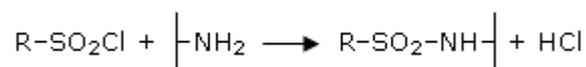
Si tratta di un tipo di concia abbastanza recente, risale al 1948 e fu studiata da Immendörfer. Si sfrutta la reazione tra il collagene e un solfocloruro o paraffine solfoclorurate derivanti dalla reazione di una paraffina con cloro e anidride solforosa:



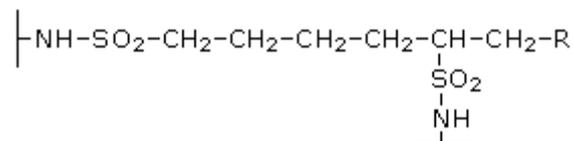
La reazione descritta non avviene industrialmente in maniera stechiometrica ma dalla paraffina si ottiene una miscela di polisolfocloruri e paraffine non solfoclorurate:



Una delle reazioni tipiche del gruppo  $-SO_2Cl$  è quella con le ammine, il gruppo amminico si sostituisce all'alogeno eliminando così una molecola di acido cloridrico, il risultato è un legame covalente con formazione di una solfoammide.



Se la paraffina reagisce con un solo gruppo amminico allora non si ha concia poiché non c'è reticolazione tra catene diverse ma se la paraffina possiede più di un gruppo solfocloruro allora la reticolazione è possibile.



Il legame tra conciante e collagene è di tipo covalente e quindi non idrolizzabile dai sali e resistente agli acidi e alle basi. La reattività del collagene è comunque limitata poiché i gruppi amminici laterali sono inferiori rispetto ai gruppi carbossilici e alcuni di questi reagiranno con la paraffina monosolfoclorurata che è il composto presente in maggior quantità nel prodotto aggiunto.

## FORMULAZIONE DEL PROCESSO

Bisogna tenere presente che la paraffina solfoclorurata a pH elevato reagisce per formare un acido solfonico il quale non ha effetto conciante ma proprietà tensioattive.

Dopo macerazione quindi si effettua un pikel a pH 4 lavorando sempre in presenza di NaCl per evitare il gonfiamento acido, si aggiunge ora la paraffina in quantità variabile tra il 4 e il 6%. A questo valore di pH i gruppi amminici sono tutti protonati e quindi non in grado di reagire, si procede così con la basifica mediante una soluzione di sale a reazione acida. Da pH 6 i gruppi amminici tornano ad essere non caricati e possono reagire fissando in 3-4 ore circa il 70% del conciante offerto, la basifica intanto procede e la concia si termina a pH 8.

## CARATTERISTICHE E IMPIEGHI

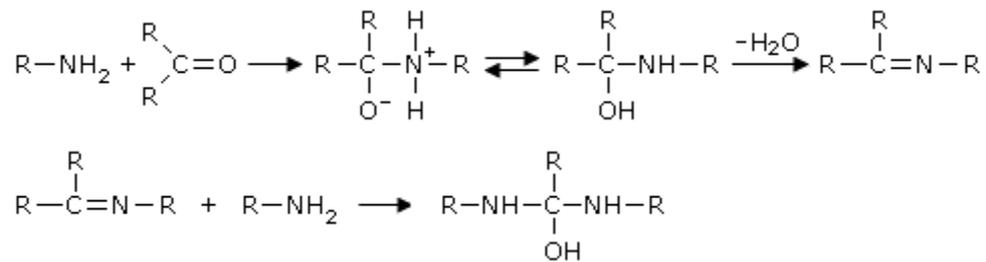


Le caratteristiche dei cuoi conciati ai solfocloruri sono simili a quelli dei cuoi conciati all'olio tranne per la mano che si presenta più secca. Anche gli impieghi sono analoghi ma i vantaggi sono notevoli, infatti è possibile lavorare in bottali normali e la reazione viene completata in bottale evitando quindi le camere di ossidazione o sistemi di controllo della temperatura.

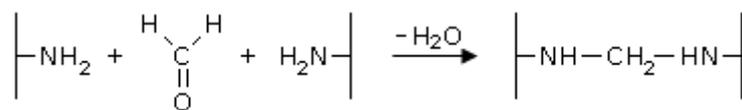


## CONCIA ALLE ALDEIDI

Questo tipo di concia si basa sulla reazione di addizione nucleofila tra un'aldeide e un'ammina che porta alla formazione di derivati metilenici secondo la reazione:



La reazione descritta per una generica ammina è possibile pure nel caso del collagene coinvolgendo i gruppi amminici laterali. Quando l'aldeide introdotta reagisce con due catene polipeptidiche diverse si avrà la reticolazione e quindi un effetto conciante. Supponendo che si faccia reagire l'aldeide formica con il collagene la reazione sarà del tipo:

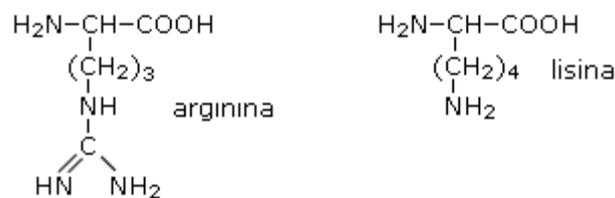


Il legame tra le catene polipeptidiche è sempre costituito da uno o più gruppi metilenici a seconda che sia l'aldeide formica a reagire o un'aldeide superiore.

Le condizioni necessarie per la fissazione dell'aldeide formica sono:

- il gruppo amminico non deve essere protonato;
- l'aldeide e l'ammina devono incontrarsi frontalmente;
- le catene coinvolte dovranno essere molto vicine viste le piccole dimensioni della molecola.

Gli amminoacidi che possiedono dei gruppi amminici laterali e che quindi sono in grado di reagire con l'aldeide sono la lisina e l'arginina. Questi gruppi presentano nel collagene una frequenza che è di 1/21 per l'arginina e 1/33 per la lisina



Dalla scarsità di questi amminoacidi nel collagene si comprende come i gruppi amminici possano risultare molto lontani e per questo la reticolazione alla concia all'aldeide formica sia modesta. La reticolazione bassa permette una Tg massima di 75°C e un cuoio vuoto sempre a causa delle piccole dimensioni della molecola.

### FATTORI CHE INFLUENZANO LA CONCIA ALLE ALDEIDI

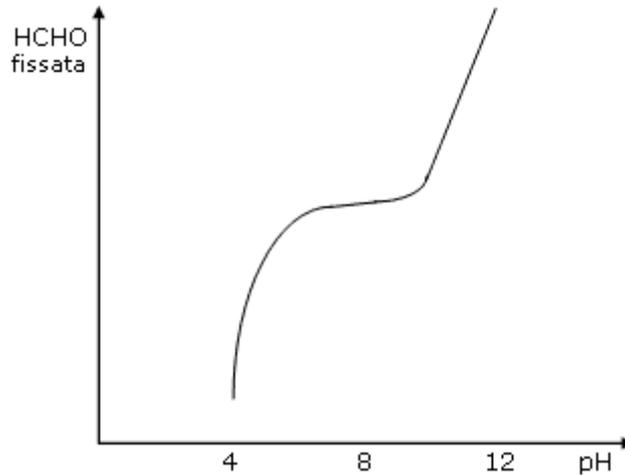
1. pH
2. presenza di sali
3. concentrazione



## 1. pH

Il P.I. della lisina è 4 mentre quello della arginina è 8; superati tali valori i gruppi amminici degli amminoacidi corrispondenti saranno deprotonati e quindi in grado di reagire.

L'aumento del pH aumenterà anche la fissazione dell'ammina secondo una curva del tipo:



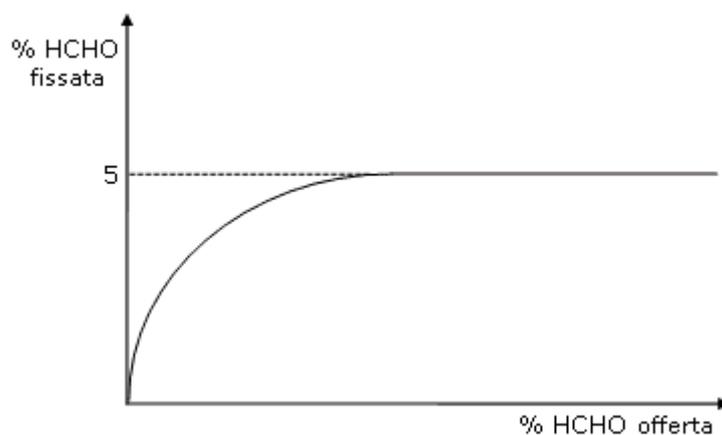
## 2. presenza di sali

In presenza di alcuni sali la quantità di aldeide fissata aumenta; uno di questi sali è l'acetato di sodio (o magnesio). Sembra che la loro azione sia quella di aumentare la quantità di gruppi amminici deprotonati e di creare una certa pressione osmotica che impedisce il gonfiamento alcalino del collagene, il quale non essendo ancora conciato presenta un P.I di 5,5.

Altri sali che possono essere utilizzati sono quelli a reazione alcalina, l'uso di sali a reazione neutra non ha effetto sul pH e quindi potrebbe contribuire solo reprimendo il gonfiamento.

## 3. concentrazione

La quantità di aldeide fissata aumenta con l'aumentare di quella offerta fino a stabilizzarsi quando si raggiunge il 5% in peso sulla pelle.



La concia si effettua su pelli macerate e leggermente piclate con una quantità di formaldeide variabile tra 1,5 e 5% sul peso trippa di formalina.

Il tempo di penetrazione è basso e dopo aver atteso l'impregnazione si procede alla basifica fino a pH 8, la concia si ritiene completata dopo 3-4 ore.

Aggiungendo elevate percentuali di formaldeide a fine concia (pH 8) si può ottenere una Tg massima di 85°C.

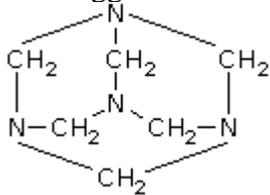
Al termine della concia è indispensabile eliminare la formaldeide non legata poiché questa potrebbe polimerizzare formando paraformaldeide (se la polimerizzazione è lineare) o triossano (se la polimerizzazione è ciclica). Entrambe i prodotti di polimerizzazione sono resinosi e tendono a infragilire il fiore quindi è necessario eliminare la formaldeide non reagita.

L'eliminazione avviene trasformando l'aldeide in un prodotto molto solubile in acqua e quindi eliminabile col bagno. Due sono i possibili metodi:

### 1. lavaggio con NaHSO<sub>3</sub>

questa sostanza reagisce con l'aldeide formica formando un composto bisolfitico solubile in acqua e che quindi viene asportato mediante lavaggio. Questa reazione però è reversibile e se il lavaggio non è ottimale, cioè l'asportazione del composto non è quantitativa, durante la sosta a magazzino l'aria è in grado di ossidare il bisolfito e riformare l'aldeide.

### 2. lavaggio con NH<sub>4</sub>Cl o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



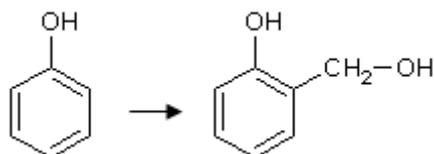
con lo ione ammonio la formaldeide reagisce formando esametilentetrammina (o urotropina). Tale reazione a differenza della prima è irreversibile e quindi l'eliminazione della formaldeide è totale.

Il cuoio conciato all'aldeide formica si presenta di colore bianco, solido alla luce, dotato di buona resistenza idrotermica, stabile agli alcali ma vuoto.

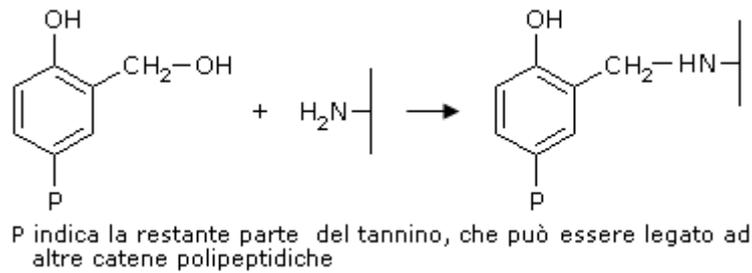
Fino a qualche anno fa la formaldeide veniva considerata cancerogena e quindi mai utilizzata, oggi si usa ma non come conciante unico, piuttosto come preconciante o riconciante visto che come conciante produce cuoi troppo piatti e per questo non apprezzati.

Viene aggiunta come preconciante nella concia all'olio e nella produzione di wet-white per aumentare la reticolazione e portare la Tg ad almeno 10°C più della temperatura della lama della rasatrice (che è di 65°C).

Usato come ausiliario di concia o riconciante per la concia al vegetale, agisce da ponte tra collagene e tannino. I tannini vegetali sono dei polifenoli e l'aldeide reagisce con un anello aromatico, fortemente attivato da un gruppo ossidrilico, formando un gruppo metilolico che fungerà da ponte per la reazione con i gruppi amminici delle catene proteiche.

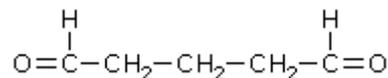


Questa reazione è alla base della preparazione di tannini sintetici; aumenta la reticolazione, aumenta la Tg e migliora l'esaurimento del bagno. La molecola formata leggerà al collagene secondo una reazione del tipo:

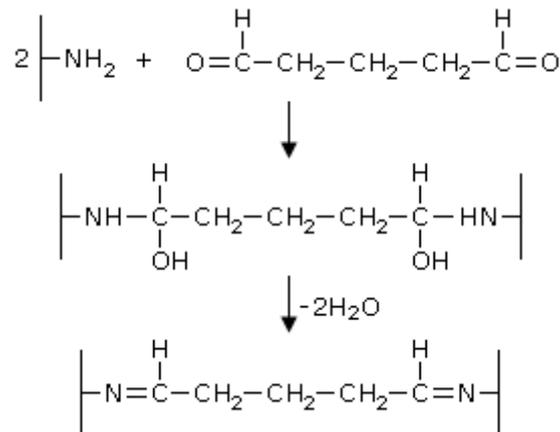


### CONCIA ALLA GLUTARALDEIDE

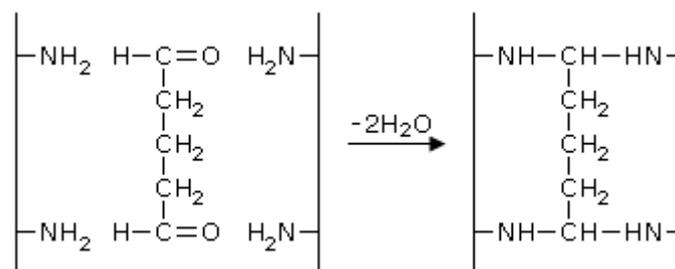
Largamente più utilizzata della formaldeide è la glutaraldeide e tutti i suoi derivati. La formula della glutaraldeide è



essa presenta due gruppi aldeidici ed è quindi in grado di reagire con due gruppi amminici secondo una reazione del tipo:



Esiste però la possibilità che i due gruppi della glutaraldeide reagiscano con quattro gruppi amminici formando un composto del tipo:



Questa seconda reazione è certamente più sfavorita della prima visto che i gruppi amminici laterali come noto sono poco frequenti e quindi una disposizione simile è poco probabile; si può dire così che la fissazione dell'aldeide sarà dovuta quasi esclusivamente alla prima reazione.

I gruppi con i quali l'aldeide va a reagire sono gli stessi descritti nel caso delle reazioni dell'aldeide formica e di conseguenza i valori di pH ai quali operare saranno gli stessi descritti prima. La curva di fissazione dell'aldeide nei riguardi del pH sarà la stessa vista prima.

Le dimensioni superiori della molecola permettono una reticolazione maggiore e di conseguenza un effetto astringente maggiore rispetto all'aldeide formica. L'effetto astringente accentuato obbliga a eseguire un piclaggio preliminare come per la concia al cromo e procedere in seguito ad una basifica che va eseguita ponendo attenzione agli stessi fattori descritti per la concia all'aldeide formica.

Il pikel deve essere acido ma non vengono raggiunti valori di pH bassi come nel caso della concia al cromo, si aggiunge poi il 5% sul peso trippa di glutaraldeide commerciale (si tratta di una soluzione commerciale al 50%); la penetrazione è rapida e dopo un'ora si procede con la basifica aggiungendo bicarbonato di sodio fino a pH 7-8.

La glutaraldeide non dà polimerizzazione e il collagene ne può fissare una quantità superiore a quella offerta.

Si ottiene un cuoio morbido e bianco, resistente agli alcali, più pieno e pastoso; non è molto stabile alla luce e tende ad ingiallire. Il cuoio conciato alla glutaraldeide è destinato agli stessi usi del cuoio conciato all'olio.

La glutaraldeide non viene mai utilizzata come conciante unico ma piuttosto come ausiliario, ciò è dovuto più al costo che alle caratteristiche che è in grado di conferire al prodotto finito.

Esiste un solo prodotto che viene conciato esclusivamente con la glutaraldeide ed è il **raggrinzito**.

La produzione del raggrinzito si basa sul principio che la reazione tra l'aldeide e il collagene è praticamente istantanea e l'effetto astringente è notevole.

Si procede sulle pelli macerate, si scola bene il bagno ed eventualmente si asciugano le pelli alla pressa a feltri, si aggiunge ora la glutaraldeide in soluzione diluita 1:10 direttamente senza bagno, il fiore raggrinzisce (cioè diminuisce la sua superficie) a causa dell'effetto astringente del conciante che si esplica quasi esclusivamente in superficie provocando in questo modo delle rughe visibili. A questo punto la pelle può essere considerata conciata grazie alla reazione con la glutaraldeide ma si esegue ugualmente una concia al cromo in modo da stabilizzare la pelle e conferirle ulteriore pienezza.

La grossa difficoltà di questa lavorazione è quella di creare un prodotto con una grana uguale in tutta la superficie e riproducibile partita dopo partita.

I fattori che influenzano maggiormente la produzione del raggrinzito sono:

1. bagno: lavorando a secco si ottiene una grana molto evidente, al contrario l'aldeide in un bagno più lungo provoca un raggrinzimento più fine. Se la reazione viene eseguita a secco si rischia però che il raggrinzimento non sia uniforme a causa del contatto diverso che hanno le pelli col prodotto aggiunto.
2. velocità di aggiunta: è opportuno che l'aggiunta sia fatta lentamente in modo che la rotazione del bottale dia la possibilità al prodotto di disperdersi il più uniformemente possibile nel bagno.
3. velocità di rotazione: con rotazione lenta ottengo grana grossolana mentre con rotazione rapida ottengo grana fine.

Il raggrinzito così non viene più prodotto, si ha una perdita di superficie di circa il 30%, indicativamente le rese sono:

30 Kg salato fresco 50 ft<sup>2</sup> finito spessore 1,0-1,2 mm

35 ft<sup>2</sup> raggrinzito spessore minimo 1,8 mm

Lo spessore dei prodotti raggrinziti deve sempre essere superiore a quello degli altri prodotti, ciò in considerazione del fatto che sotto il fiore ci deve essere uno spessore di carne sufficiente a sopportare la contrazione superficiale.



La glutaraldeide viene utilizzata anche come preconciante con il risultato di migliorare le caratteristiche meccaniche (in particolare lo strappo).

Migliora inoltre l'esaurimento del bagno, aggiungendo l'1% di glutaraldeide in fase di concia aumento la quantità di cromo fissato al collagene. L'aggiunta dell'aldeide può essere fatta in diversi momenti a seconda del prodotto che si desidera ottenere, non esistono delle prove di laboratorio che esprimano questa relazione ma valgono in questo caso le esperienze pratiche, è opinione diffusa che il miglioramento più sensibile si ottenga aggiungendo l'aldeide prima del cromo.

aggiunta glutaraldeide	prima Cr	dopo Cr	in basifica
fermezza fiore	● ● ●	● ●	●
finezza fiore	● ● ●	● ●	●
pienezza	● ● ●	● ●	●
morbidezza	● ● ●	● ●	●

● ● ● aumento notevole   ● ● aumento buono   ● aumento discreto

Oltre al miglioramento delle caratteristiche osservato, in qualunque momento si aggiunga l'aldeide migliora sempre l'esaurimento del bagno. Per questo esistono in commercio dei basificanti che contengono dolomite e aldeide glutarica.

L'uso più diffuso della glutaraldeide è comunque quello di riconciante, in questo caso può essere usata come unico prodotto oppure miscelata con cromo. Si riscontrano anche in riconcia gli stessi comportamenti tra cromo e aldeide descritti nella concia, i migliori risultati si ottengono aggiungendo per prima l'aldeide e in seguito il cromo.



## CONCIA AL VEGETALE

Questo tipo di concia fa parte di quelle a legame ionico. Si tratta di un sistema molto antico e diffuso in tutto il mondo vista la reperibilità dei reagenti. Gli unici prodotti necessari sono calce, acqua e tannino vegetale (così viene chiamato il conciante nel caso della concia al vegetale), come tannini venivano utilizzate sostanze differenti a seconda della disponibilità della zona. Si trattava di processi molto lunghi durante i quali le pelli venivano lasciate anche per parecchi mesi immerse in fosse e coperte da un bagno contenente tannino. Durante questo periodo avveniva la trasformazione della pelle in cuoio, al termine della quale era sufficiente un ingrasso.

### PREPARAZIONE DEI TANNINI

A seconda della località in cui si lavora i tannini scelti sono differenti poiché dipendono dalla vegetazione locale.

Chimicamente i tannini sono tutte macromolecole di derivazione fenolica solubili in acqua.

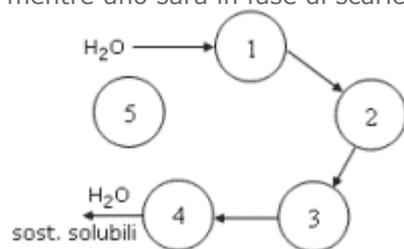
L'estrazione avviene in cinque fasi che sono:

triturazione - estrazione - concentrazione - filtrazione - essiccazione

al termine di questa sequenza può essere inserita anche un'ultima procedura di macinazione per rendere più fine il prodotto e quindi facilitarne il dosaggio, la solubilità ed eventualmente, se aggiunto anche in conce in bottale, evitare che la presenza di scaglie di legno che possano danneggiare il cuoio.

**Triturazione:** necessaria per uniformare le dimensioni dei materiali e per permettere un agevole carico e scarico dai reattori utilizzati nelle fasi successive. Il tannino è una sostanza solubile quindi l'estrazione viene fatta con acqua che deve avere la possibilità di venire a contatto con tutto il materiale senza impedimenti. Sia che si tratti di legno che di corteccia dopo macinazione le dimensioni della particella saranno comprese tra i 3 e i 5 mm.

**Estrazione:** si usano delle batterie di estrattori che vengono percorse da acqua in controcorrente. Tali estrattori possono essere chiusi, per lavorare sotto pressione, o aperti; per migliorare l'efficacia del processo si agisce sulla temperatura. Si supponga di possedere cinque estrattori, si tratta di contenitori di grosse dimensioni per cui di cinque estrattori a disposizione solo quattro saranno percorsi dall'acqua mentre uno sarà in fase di scarico-carico.

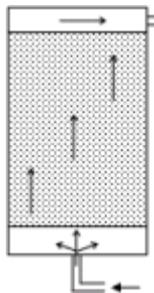


Alla partenza del ciclo di estrazione quattro serbatoi saranno carichi con materiale fresco mentre uno sarà caricato in seguito.

Ora si compiono tre estrazioni durante le quali l'acqua percorrerà in ordine i serbatoi 1-2-3-4 per poi uscire arricchita in sostanze solubili estratte tra le quali anche il tannino; se dopo queste tre estrazioni dal serbatoio 1 è stato estratto tutto il tannino (visto che veniva a contatto con acqua fresca sarà il primo ad esaurirsi) si provvederà a mettere in ciclo il serbatoio numero 5 passando l'1 in fase di scarico-carico. Ora l'acqua fresca seguirà un percorso del tipo 2-3-4-5 durante quale

incontrerà della sostanza macinata a contenuto sempre maggiore in tannino.

Il ciclo descritto continua passando alla fase di scarico-carico tutti i serbatoi che si esauriscono gradualmente.



Gli estrattori lavorano in controcorrente e possono essere schematizzati come nella figura a sinistra.

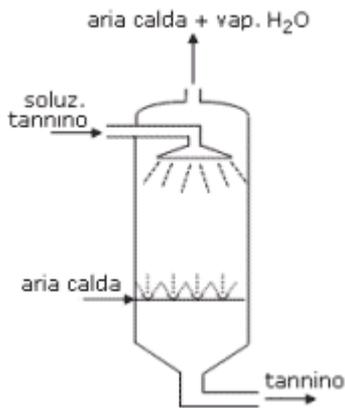
Certamente la resa migliore si ottiene lavorando con estrattori chiusi e sempre riscaldando l'acqua, se sono aperti fino ad una temperatura vicina a quella di ebollizione se invece sono chiusi e lavorano sotto pressione si arriva fino ad un massimo di 120-130°C. La scelta della temperatura dell'acqua si fa in base al tipo di tannino che si deve estrarre nonché della quantità che si desidera estrarre.

Il legno contiene sostanze coloranti che tendono ad incupire proporzionalmente con l'aumentare della temperatura, lavorare a 70-80°C risulta l'ideale per non scurire troppo l'estratto ma in queste condizioni l'estrazione è certamente più lenta e si deve così giungere ad un compromesso tra temperatura e colore dell'estratto che dipenderà

essenzialmente dalla tipo di legno. Diminuendo la temperatura ed aumentando però il numero degli estrattori posso parzialmente sopperire a questi inconvenienti però all'uscita dei serbatoi si otterrà un volume d'acqua notevolmente più elevato.

**Concentrazione-filtrazione:** terminata l'estrazione si ottiene una soluzione contenente circa 10 g/l di sostanze solubili a caldo (non tutto ciò che è stato trascinato dall'acqua è tannino ma solo una frazione). Si procede al raffreddamento fino a temperatura ambiente durante il quale precipitano le sostanze colloidali non solubili, a questo punto la soluzione verrà separata per filtrazione e mandata alla concentrazione. In questo caso si procede alla evaporazione dell'acqua fino all'ottenimento di una

soluzione al 20-30% di sostanze solubili, durante questa fase precipiteranno anche altre sostanze che sono poco solubili a temperatura ambiente e che dovranno essere eliminate.



**Essiccazione:** la soluzione concentrata sarà composta unicamente da sostanze solubili e si provvede ad eliminare l'acqua ancora contenuta fino alla cristallizzazione.

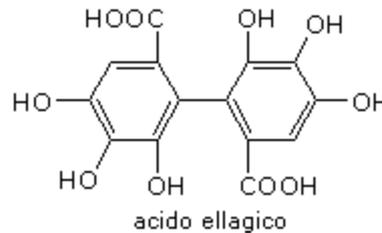
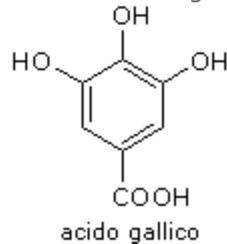
Se l'acqua viene eliminata in reattori ottengo una lamina che poi verrà mandata alla macinazione mentre se si utilizzano delle torri spray si eviterà l'ultima fase di macinazione ottenendo un prodotto essiccato che è funzione della velocità con la quale si lascia cadere la soluzione.

Lo schema di una torre spray è rappresentato nella figura a sinistra

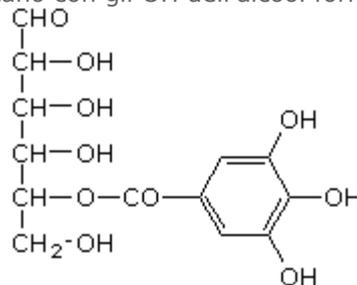
### CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI TANNINI VEGETALI

La classificazione è stata fatta in base al comportamento nei riguardi di una reazione di idrolisi, sono stati distinti quindi due gruppi di tannini vegetali: gli **idrolizzabili** e i **catetici**.

**Idrolizzabili:** si tratta di composti che possono essere scissi nei loro componenti. Sono derivati da un polialcool (che nella maggior parte dei casi è il glucosio) e di un acido carbossilico fenolico. Gli acidi più diffusi sono l'acido gallico e l'acido ellagico.



I gruppi carbossilici dell'acido esterificano con gli OH dell'alcool formando un legame del tipo:



Si tratta comunque di un legame che può essere idrolizzato da acidi o alcali.

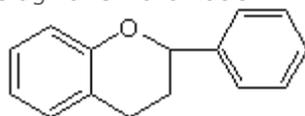
Se tra i prodotti dell'idrolisi c'è l'acido ellagico questo in un primo tempo si trova in forma aperta (quella già descritta), in seguito si verifica una esterificazione interna che porta alla formazione dell'acido ellagico in forma chiusa.

Tale composto non è solubile e nei bagni di concia in fossa si presenta come una fioritura sul pelo del liquido che viene asportata.

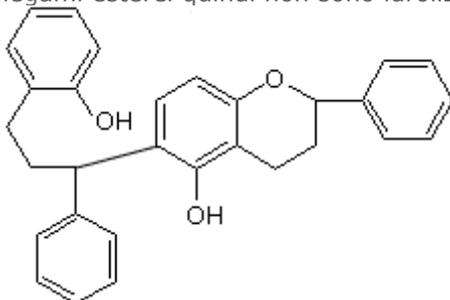
L'idrolisi del tannino provoca una perdita di prodotto conciante visto che i prodotti di idrolisi non presentano alcuna proprietà conciante e in molti casi l'idrolisi produce sostanze poco solubili che possono macchiare la pelle. Dall'idrolisi si creerà pure del glucosio che contribuisce a rendere il bagno un substrato

ideale per la proliferazione dei funghi (la formazione di funghi non degrada la pelle ma la macchia irreversibilmente).

**Catetici:** questi tannini non sono degli esteri quindi non sono idrolizzabili. Lo scheletro della molecola di questi composti è quasi sempre riconducibile alla forma rappresentata, oltre a questa molecola esistono sempre delle funzioni fenoliche attaccate agli anelli aromatici.



Composti di questo genere possono polimerizzare formando delle catene di peso molecolare fino a 100.000. Molecole a così elevato peso molecolare sono insolubili e formano nei bagni di concia dei precipitati detti flobafeni. Le conseguenze della precipitazione sono sempre delle macchie sul cuoio. I polimeri formati non presentano legami esterei quindi non sono idrolizzabili da alcali o acidi.



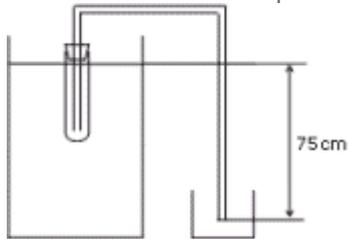
Entrambe le classi di tannini formano col ferro delle lacche di colore blu scuro, per gli idrolizzabili, nere per i catetici. Questa reattività dei concianti deve mettere in guardia l'operatore dall'effettuare l'operazione di rasatura che potrebbe macchiare le pelli con dei puntini scuri corrispondenti ai frammenti di lama che si sono staccati. Per questo motivo in genere le pelli conciate al vegetale non si rasano o si rasano con delle lame diverse da quelle comunemente utilizzate.

#### DETERMINAZIONI DA SVOLGERE SUL PRODOTTO CONCIANTE ▲

Durante l'estrazione del tannino vengono asportate dal macinato anche sostanze che non hanno nessun effetto conciante ma che, presentando una discreta solubilità in acqua, vengono separate ugualmente dall'acqua calda e non distinte dal tannino nelle successive fasi. Diventa quindi importante conoscere in queste condizioni la quantità di tannino contenuta nel prodotto.

Un altro parametro importante è la determinazione delle sostanze solubili, alcuni composti presenti possono presentare una discreta solubilità in acqua ma essere difficilmente solubili nelle condizioni del bagno di concia. La presenza di sostanze di matrice colloidale nella soluzione rallenta l'assorbimento del tannino e imbratta le pelli.

Per **determinare la quantità di sostanze solubili** si pesano 4,0 g di prodotto commerciale e si sciolgono in un litro d'acqua, la misura della quantità deve essere accurata e non discostarsi dal valore indicato di  $\pm 0,25$  g. Una parte della soluzione preparata viene trasferita in un bicchiere a collo alto nel quale viene immersa una candela porosa avente grana e dimensioni standard.



Le dimensioni della candela sono altezza 13 cm e diametro 28 mm, ne esistono a diversa porosità ma generalmente la prima prova si effettua con una porosità media di  $0,2 \mu\text{m}$  (ciò significa che tutti i composti di dimensioni superiori a  $0,2 \mu\text{m}$  non possono attraversare la candela). La candela è tappata con tubo di gomma forato nel quale è inserito un tubicino di vetro che pesca nella soluzione filtrata e poi scende fino a 75 cm al di sotto del pelo del liquido.

Trascorsi 30 minuti dopo l'immissione della candela si aspira dal tubicino fino a far sgorgare il liquido creando in questo modo una filtrazione sotto leggera depressione (75 cm d'acqua). Se si raccolgono 250 ml di soluzione in un tempo compreso tra i 10 e i 20 minuti si può procedere con la determinazione altrimenti si deve ripartire cambiando la candela e utilizzando una a porosità diversa.

Ora si prelevano 50 ml della soluzione di prodotto commerciale e si portano a secco a  $105^\circ\text{C}$  in capsula previamente tarata a quella temperatura, si pesa il residuo secco e tolta la tara si ottiene un valore denominato  $P_0$ .

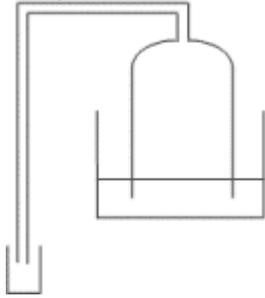
Si esegue la stessa procedura su un campione di 50 ml prelevato dalla soluzione filtrata che non faccia parte però dei primi 100 ml. Si ottiene in questo modo il peso  $P_1$ .

$$\frac{P_1}{P_0} \cdot 100 = \% \text{ sostanze solubili} \quad \frac{P_0 - P_1}{P_0} \cdot 100 = \% \text{ sostanze insolubili}$$

A questo punto si lascia filtrare la soluzione e si recupera il filtrato sul quale si eseguirà la determinazione della quantità di tannino e non tannino presenti, tale analisi si compie sulla soluzione già filtrata in

considerazione del fatto che le sostanze trattenute dalla candela porosa non hanno alcun effetto sulla pelle viste le loro notevoli dimensioni.

Esistono diversi **metodi per conoscere i tannini e i non tannini**, il più utilizzato si basa sull'uso della campanella di Procter.



Nella campana si introducono sei grammi di polvere leggermente cromata (si tratta di uno standard già preparato) comprimendo debolmente in maniera da non compromettere, o rendere eccessivamente difficoltoso, il passaggio del liquido.

La parte superiore della campana è isolata dal tubo mediante del cotone che non permette così alla pelle di risalire col liquido lungo il tubo. Si immerge la campana in un recipiente che contenga la soluzione precedentemente filtrata e si attende fino a che la polvere di pelle sarà tutta imbevuta per capillarità; ora si aspira fino a far scendere il filtrato nel recipiente di raccolta creando in questo modo una leggera depressione che accelera il passaggio del liquido.

La polvere di pelle è in grado di fissare tutti i tannini contenuti nel liquido, in ogni caso i primi 30 ml raccolti vengono scartati e si prelevano accuratamente 50 ml dei

successivi. Perché l'analisi sia ritenuta valida bisogna raccogliere 100 ml in due ore (massimo 140 minuti) altrimenti si deve ripetere la filtrazione poiché c'è un errore nell'immissione della polvere di pelle.

Dei 50 ml prelevati si deve determinare il residuo secco, quindi in capsula previamente tarata si porta a secco il campione e si ripesa ottenendo in questo modo il peso (P<sub>2</sub>). Tale valore riferito al peso del prodotto commerciale contenuto in un uguale volume di soluzione rappresenta la % di non tannino. Per differenza col totale delle sostanze solubili (P<sub>1</sub>) si ottiene la % di tannino.

$$\frac{P_2}{P_0} \cdot 100 = \% \text{ non tannino}$$

$$\frac{P_1 - P_2}{P_0} \cdot 100 = \% \text{ tannino}$$

Questo metodo è ancora utilizzato in Inghilterra ma per il tempo impiegato tende ad essere sostituito dal metodo Chambort-Jamet (conosciuto anche come metodo a scuotimento). In questo caso 6 grammi di polvere di pelle standard vengono introdotti in beuta contenente 100 ml della soluzione filtrata dalla candela, lascio agitare per 30 minuti e trasferisco poi tutto il contenuto in imbuto filtrante (gouch). Si filtra fino a che il filtrato non risulta limpido e si prelevano 50 ml del filtrato e si portano a secco a 105°C in capsula tarata; si procede adesso con calcoli del tutto analoghi a quelli descritti per il metodo precedente.

Le determinazioni viste vengono effettuate sia sui prodotti che sui bagni di concia in fossa nei quali è difficile stabilire a priori le concentrazioni delle diverse specie. Per ottimizzare le condizioni del bagno da mantenere durante la produzione si fa riferimento ad una condizione ideale (questa determinata grazie alle analisi viste) della quale siano noti parametri facilmente determinabili come pH o densità.

In base a questi dati si lavora in modo da mantenerli invariati nel tempo allo scopo di ottenere la massima riproducibilità.

## REAZIONE DEL TANNINO CON IL COLLAGENE



da inserire

## FORMULAZIONE PRATICA DEL PROCESSO



I processi di concia possono essere suddivisi a seconda del tempo impiegato. Le varianti sono numerose ma si possono distinguere tre conce fondamentali: lenta in fossa, rapida in fossa, rapida in botte.

**Lenta in fossa:** è la più antica delle tre ed è stata eliminata a causa del lungo periodo di trattamento del prodotto. In preparazione alla concia le pelli eventualmente macerate ma non decalcinate vengono o appese in telai o impilate e immerse in vasche con il materiale grezzo contenente il tannino. Il periodo di stazionamento in queste condizioni è di un mese durante il quale il tannino viene estratto dal materiale e ha solamente la funzione di decalcinare (spiegabile chimicamente visto che il polifenolo è un acido). I tannini utilizzati in questa fase devono essere poco astringenti e poco acidi, decalcinando le pelli senza alzare eccessivamente il pH e preconciandole.

Trascorso un mese le pelli vengono spostate in una seconda vasca che contiene col materiale contenente il tannino; la concentrazione in tannino è ora maggiore rispetto alla vasca precedente ma non è stato preestratto quindi il periodo necessario è di un mese durante il quale avviene la reale stabilizzazione del collagene. Il cuoio va ora spostato nella terza e ultima vasca contenente un tannino molto astringente e riempiente, il periodo di giacenza è sempre di un mese.

Si tratta di una procedura troppo lunga per la produttività richiesta dal mercato di oggi, è stata scartata esclusivamente per motivi economici e organizzativi poiché i cuoi ottenuti erano di ottima qualità vista la

notevolissima quantità di tannino che avevano assorbito, l'assorbimento del tannino è tale da conferire già a fine concia una discreta pienezza delle fibre.

**Rapida in fossa:** una svolta alla tecnologia della concia in fossa è venuta dalla commercializzazione dei tannini già estratti, non si aggiungeva più truciolo di legno nella fossa, ma un prodotto in polvere ad elevato titolo in tannino. Si lavora generalmente con sette vasche a concentrazioni differenti; possono essere le pelli a spostarsi di vasca in vasca o può essere il bagno a venire aspirato e immesso in una nuova vasca.

Il percorso delle pelli prevede uno stazionamento di una settimana in tutti i bagni e alla fine un trattamento in bottale, della durata di 48 ore. Il bagno utilizzato nel bottale ha una densità di 10°Be ed è costituito da tannini molto astringenti, questo perché agisce per ultimo su pelli praticamente già conciate. Allo scarico dal bottale la concentrazione sarà di circa 8°Be e questo bagno verrà utilizzato per l'ultima vasca di trattamento, il bagno inizia così il suo percorso a ritroso esaurendosi gradualmente e incontrando pelli che hanno assorbito quantità decrescenti di tannino; il calo di densità è di circa 1°Be per ogni vasca ma va controllato ad ogni passaggio e ad eventuali divergenze si sopperisce diluendo o somministrando ancora tannino. Anche la variazione del pH è molto simile a quella della concentrazione, il bagno in botte ha un pH di 3-3,5 che aumenta gradualmente fino al 5,5 della prima vasca.

**Rapida in botte:** le pelli vengono preparate già decalcinate ed eventualmente leggermente macerate, la concia si effettua in bottale privo di bagno, contenente però 30-40% di tannino suddiviso in tannino poco astringente, medio astringente e astringente. Sono sufficienti in questo caso 48 ore, la penetrazione è molto favorita dalla rotazione ma risultati ancora migliori si ottengono riscaldando leggermente il bottale intorno ai 40°C.

#### CARATTERISTICHE E IMPIEGHI

Le pelli conciate al vegetale sono destinate oggi esclusivamente alla produzione di cuoio fa suola; una volta erano in uso anche articoli tecnici come cinghie per pulegge. Manifestano un'ottima resistenza all'acqua e allo sfregamento nonché una elevata compattezza di fibra dovuta sia al tipo di grezzo conciato (generalmente gropponi di animali vecchi) che all'effetto riempiente del tannino accentuato dalla cilindratura che compatta meccanicamente le fibre esercitando una elevata pressione.

## COLORANTI

Nonostante questo capitolo non interessi direttamente la tecnologia del cuoio, cioè non si esaminino le influenze dei prodotti sul collagene, è importante acquisire alcune conoscenze sui diversi tipi di coloranti esistenti, sulla loro classificazione e composizione chimica.

**Colorante:** si dice di una sostanza in grado di modificare il colore di un determinato substrato, la sostanza deve essere colorata ma deve anche essere in grado di legarsi al substrato.

Viste le due caratteristiche richieste una molecola colorante deve avere due funzioni, una responsabile del colore e l'altra responsabile della fissazione; esse si chiamano rispettivamente **cromoforo** il gruppo che conferisce il colore e **auxocromo** il gruppo che lega la molecola del colorante al substrato da tingere. Un'altra funzione molto importante dell'auxocromo è quella di rendere il colorante solubile (o di migliorarne la solubilità) in un dato solvente.

Si effettua nell'ambito delle sostanze coloranti un'altra importante distinzione che le suddivide in:

- **coloranti:** sono sempre solubili in un solvente, qualunque esso sia;
- **pigmenti:** non sono solubili e per questo motivo devono essere fissati al supporto tramite resine nelle sono dispersi;
- **lacche:** presentano caratteristiche intermedie tra le due classi precedenti, chimicamente sono sali solubili di coloranti insolubili.

## CROMOFORI

Si tratta dei gruppi responsabili del colore, devono essere in grado di assorbire una frazione della radiazione visibile; per fare questo devono contenere degli elettroni mobili.

La banda del visibile è compresa tra 400 e 700 nm, all'interno di queste lunghezze d'onda stanno tutti i colori rilevabili dall'occhio umano. Esiste all'interno di questo campo una correlazione tra la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della radiazione assorbita e il colore osservato che viene detto complementare

$\lambda$ nm	colore assorbito	colore osservato
<400	U.V.	
400-435	violetto	giallo-verde
435-480	blu	giallo
480-490	blu-verde	arancio
490-500	verde-blu	rosso
500-560	verde	porpora
560-580	giallo-verde	violetto
580-595	giallo	blu
595-650	arancio	blu-verde
650-750	rosso	verde-blu

Bisogna tenere presente che l'occhio umano non ha potere risolutivo e che quindi non è in grado di distinguere i vari colori quando viene contemporaneamente colpito da due radiazioni di  $\lambda$  diversa; ciò significa che la tabella sopra indicata non ha valore assoluto ma esistono oltre ai colori puri, dovuti ad una radiazione monocromatica riflessa, le combinazioni dei diversi colori assorbiti.

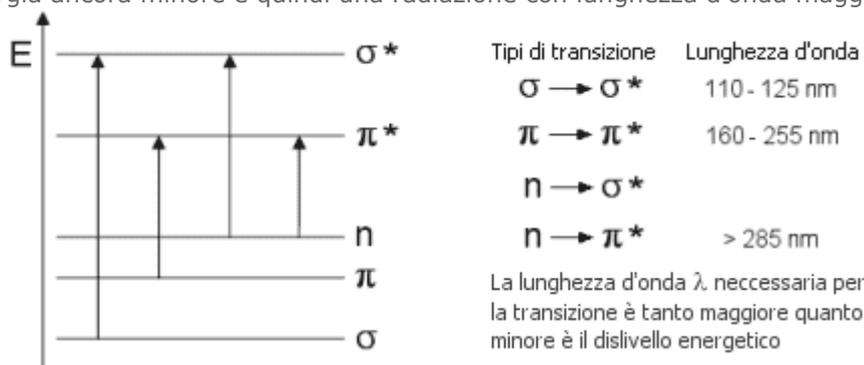
L'assorbimento delle radiazioni nel regione del visibile (350-700 nm) e nel vicino UV (200-350 nm) da parte delle molecole, è in grado di provocare delle transizioni energetiche degli elettroni esterni della molecola, sia impegnati che non impegnati in un legame. Gli elettroni interessati passeranno dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato.

Questi elettroni possono essere:

- di tipo sigma ( $\sigma$ ), costituiti da una nube elettronica addensata lungo l'asse congiungente i nuclei dei due atomi legati (i legami semplici sono di questo tipo)
- di tipo pi-greco ( $\pi$ ) costituiti da nubi elettroniche che presentano la maggior densità al di fuori dell'asse che congiunge i nuclei (come avviene nei legami doppi o tripli)
- elettroni di non legame (n): sono elettroni non impegnati in alcun legame, come per esempio i doppietti elettronici presenti sull'ossigeno o sull'azoto.

Gli elettroni  $\pi$  sono meno legati e risultano perciò più facilmente eccitabili rispetto ai sigma; per esempio per eccitare gli elettroni  $\pi$  dell'etilene corrisponde una quantità di energia corrispondente ad una

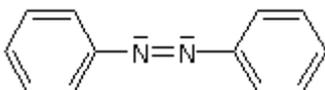
radiazione di 180nm (UV vicino) contro i 120nm necessaria per eccitare gli elettroni  $\sigma$ . Per gli elettroni  $n$  occorrerà un'energia ancora minore e quindi una radiazione con lunghezza d'onda maggiore.



Se in una molecola sono presenti doppi legami coniugati, si verifica una delocalizzazione elettronica con conseguente diminuzione energetica tra un livello e l'altro; per effettuare transizioni occorreranno quindi radiazioni di minor energia, quali ad esempio quelle nel campo del visibile.

Normalmente, saranno perciò gli elettroni delocalizzati ad entrare in gioco, ad esempio quelli che partecipano al legame  $\pi$  del doppio legame carbonio-carbonio e quelli di un doppietto elettronico libero dell'azoto o dell'ossigeno.

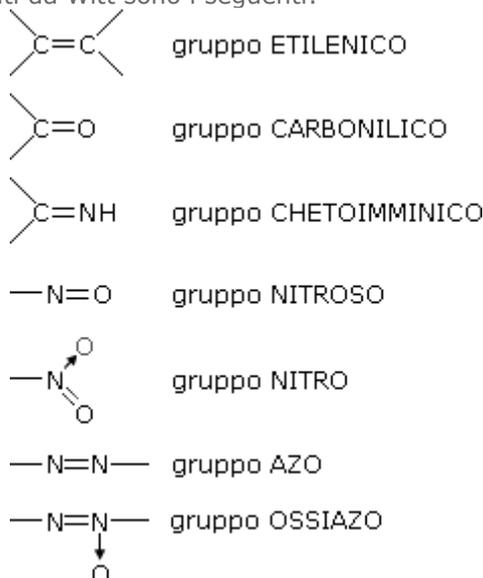
In definitiva una molecola può essere colorata nel caso in cui siano possibili le transizioni viste, quindi la molecola deve essere insatura e avere elettroni di non legame. E' necessario comunque che i gruppi siano numerosi.



L'azobenzene ad esempio nonostante i numerosi doppi legami non è colorato, bisognerà agire sull'energia della transizione per renderlo colorato immettendo nella molecola dei gruppi attivanti come -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub> che andranno ad aumentare la  $\lambda$  della radiazione assorbita riportando così il colore complementare nello spettro del visibile.

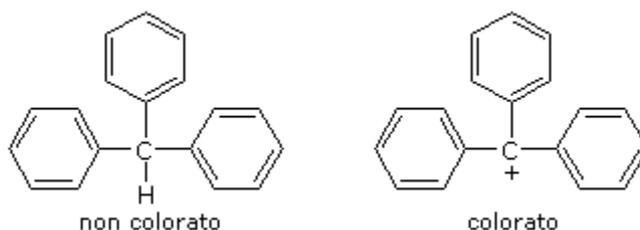
Come per l'influenza dei doppi legami anche questi gruppi attivanti diminuiscono l'energia della transizione proporzionalmente al loro numero.

Per spiegare il colore sono state elaborate diverse teorie, la prima è quella di Witt secondo la quale una molecola per essere colorata deve possedere almeno un gruppo cromoforo e per colorare almeno un auxocromo. I cromofori individuati da Witt sono i seguenti:

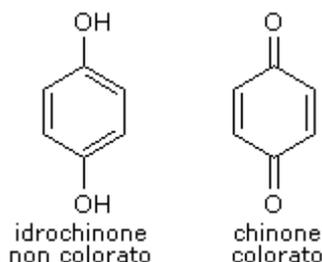


Questa teoria è stata considerata valida per molti anni ma si è dimostrato in seguito che in questo modo si spiegano circa il 50% dei cromofori.

Un'altra teoria è quella di Dilthey-Wizinger secondo la quale la molecola deve avere un atomo coordinativamente non saturo, questa teoria è stata elaborata per spiegare le proprietà del trifenilmetano.



Un'ultima teoria è quella chinoide che intende spiegare l'incupimento dei toni nel caso in cui si formino dei chinoni.



### AUXOCROMI

L'auxocromo è il gruppo che legherà la molecola al substrato da tingere e in genere è anche il responsabile della solubilità.

I principali auxocromi sono il gruppo ossidrilico -OH e i suoi derivati come -OR, il gruppo amminico -NH<sub>2</sub> e suoi derivati come -NHR, -NR<sub>2</sub>, -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -NHOH, -NH-NH-, il gruppo solfonico -SO<sub>3</sub>H e il gruppo carbossilico -COOH.

Gli auxocromi oltre a permettere la fissazione della molecola sono in grado di aumentare il valore della lunghezza d'onda della radiazione assorbita (effetto batocromo) in modo da portare nel campo del visibile una molecola che prima assorbiva nel campo dell'UV, e per questo non appariva colorata, oppure di aumentare l'intensità di colore.

### CLASSIFICAZIONE DEI COLORANTI

Esistono fondamentalmente due classificazioni dei coloranti, una tecnica nella quale i coloranti vengono raggruppati a seconda della tecnica di applicazione, e una chimica che ordina i coloranti in riferimento alla loro costituzione chimica e quindi in base ai cromofori che contengono.

#### Classificazione tecnica

1. coloranti acidi
2. coloranti basici
3. coloranti diretti
4. coloranti sostantivi
5. coloranti a mordente
6. coloranti premetallizzati
7. coloranti reattivi
8. coloranti allo zolfo
9. coloranti al tino

#### Classificazione chimica

1. azo coloranti
2. nitroso coloranti
3. nitro coloranti
4. coloranti del difenilmetano
5. coloranti del trifenilmetano
6. coloranti indigoidi
7. coloranti antrachinonici
8. coloranti dello stilbene
9. coloranti azinici
10. coloranti ossazinici
11. coloranti tiazinici
12. coloranti della mono- e triclorotriazina

### COLORANTI AZOICI

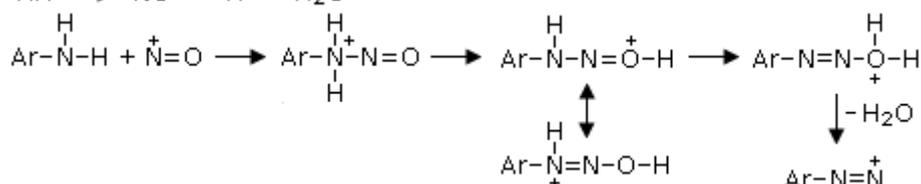
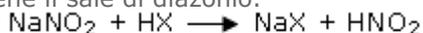
Sono coloranti caratterizzati dalla presenza nella molecola di uno o più gruppi cromofori -N=N-. Nella molecola possono essere presenti anche numerosi gruppi azo, si distinguono così coloranti mono-, di- e triazoici. Ulteriori distinzioni possono essere fatte nei coloranti contenenti due o più gruppi azo, a seconda

che siano o meno individuabili delle simmetrie.

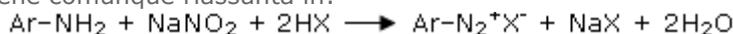
Rappresentano la più vasta classe di coloranti, circa il 70% del totale, e sono applicabili a tutti i casi visti nella classificazione tecnica.

Vengono preparati per **diazocopulazione** di una ammina aromatica primaria. La reazione è suddivisa in due fasi, la prima è la **diazotazione** dell'ammina aromatica e la seconda è la **copulazione** del sale di diazonio precedentemente ottenuto con un altro composto aromatico.

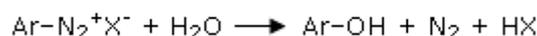
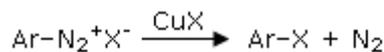
Nella diazotazione si utilizza dell'acido nitroso che viene preparato al momento aggiungendo un acido alogenidrico a nitrito di sodio, questo procedura è necessaria vista l'instabilità dell'acido nitroso che si decompone rapidamente. Il vero attivatore della reazione è comunque lo ione nitrosonio ( $\text{NO}^+$ ) dal quale si ottiene il sale di diazonio.



La reazione indicata viene comunemente riassunta in:

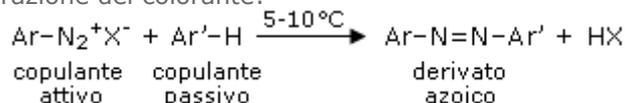


Una volta preparato il sale di diazonio è fondamentale evitare reazioni secondarie di decomposizione del prodotto quali ad esempio:

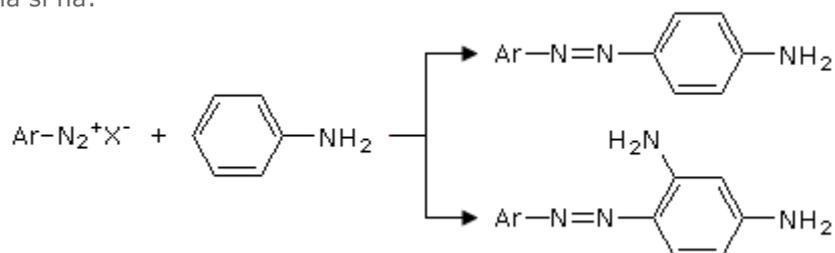


Le condizioni più sfavorevoli per queste tre reazioni sono l'ambiente molto acido (più di quello necessario alla reazione) e bassa temperatura (si opera sempre tra gli 0 e i 10°C).

Creare le condizioni di massima resa si procede con l'aggiunta del copulante passivo, completando così con la copulazione la preparazione del colorante:



Il copulante passivo deve essere un gruppo fortemente attivato per reagire, l'attivante forte orienterà il gruppo entrante in posizione orto o para formando in questo modo due isomeri a struttura diversa che, viste le diverse disposizioni degli elettroni, presenteranno colori diversi. Ad esempio in una copulazione con semplice anilina si ha:



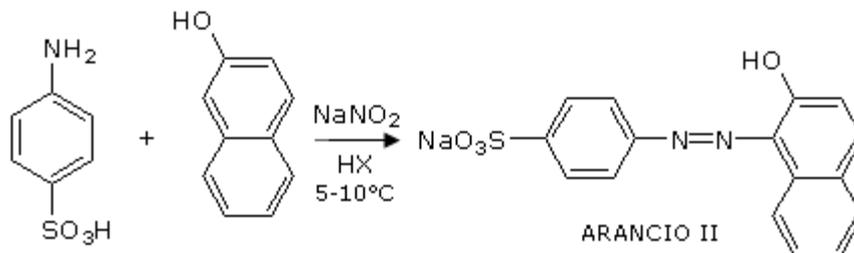
Le miscele ottenute avranno composizioni sempre differenti nei due isomeri e le caratteristiche del colorante non sono visibili sul prodotto ma sul substrato tinto come fiamme di altre tonalità. Risulta quindi di fondamentale importanza verificare l'unitarietà del colore, cioè la quantità e la qualità dei coloranti presenti nel prodotto preparato.

Il processo di purificazione del colorante è molto complesso e incide notevolmente sul prezzo del prodotto, si esegue solo in particolari casi (ad esempio gli indicatori).

### Azoici acidi

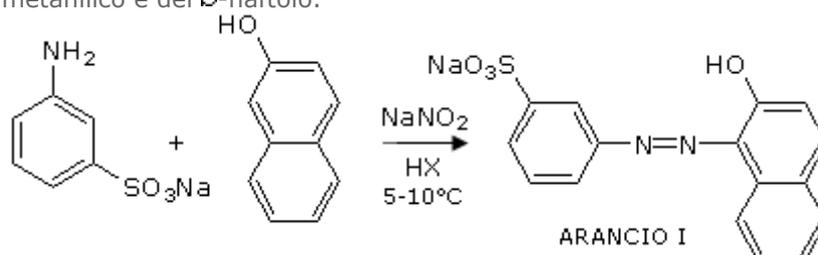
Costituiscono una classe molto numerosa all'interno dei coloranti azoici, sono caratterizzati dalla presenza del gruppo azo e del gruppo solfonico generalmente salificato con sodio.

Uno dei più semplici coloranti di questa serie è l'arancio II che il prodotto della diazocopulazione tra acido solfanilico e  $\beta$ -naftolo.



L'arancio II è il monoazoico acido più prodotto in assoluto, presenta buona solubilità in acqua, con discreta solidità alla luce e buon potere tintoriale. Non trova comunque utilizzo nell'industria del cuoio poiché la molecola è molto piccola e per questo non riesce a instaurare delle interazioni significative con la fibra. Le piccole dimensioni rendono l'arancio II un ottimo colorante per la sezione che viene tinta rapidamente anche se con un colorante poco legato che può migrare.

Un altro colorante monoazoico acido avente caratteristiche simili a quello visto prima è l'arancio I, derivato dell'acido metanilico e del  $\beta$ -naftolo.



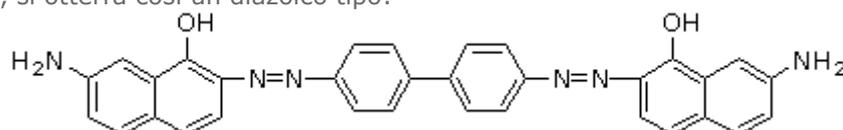
### Azoici diretti

Chimicamente hanno la stessa struttura degli azoici acidi ma, nella classificazione tecnica, vengono inseriti nei diretti o sostantivi poiché sono in grado tingere il cotone senza mordenzatura preliminare. Il cotone è infatti una lunga catena di unità di glucosio che contiene come gruppi laterali, che potrebbero eventualmente reagire, solo degli ossidrili; è necessario quindi prima della tintura mordenzare la fibra con un tannino e poi procedere alla tintura dove il colorante si fisserà al tannino e non alla fibra. Il tannino è però poco solido alla luce e per eliminarlo si usano dei coloranti definiti diretti che possono essere utilizzati anche senza la mordenzatura preliminare.

L'azoico diretto non reagisce quindi con la fibra da tingere ma si fissa solo con legami secondari; queste interazioni, per raggiungere un valore sufficiente e legare così la molecola, devono essere numerose e la molecola dovrà avere dimensioni elevate.

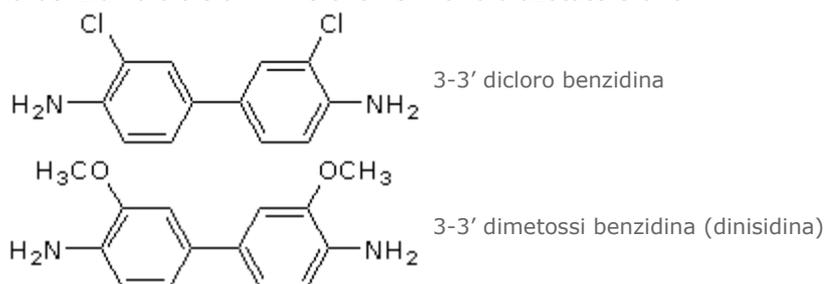


I capostipiti di questa classe sono i derivati della benzidina, nella quale entrambe i gruppi amminici vengono diazotati, si otterrà così un diazoico tipo:



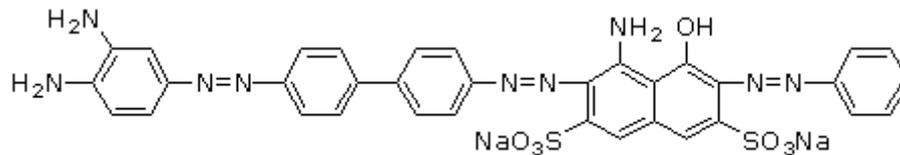
Alle estremità della molecola esistono poi altri gruppi amminici quindi la diazocopolazione potrebbe eventualmente procedere.

Oltre ai derivati della benzidina altre ammine che venivano diazotate erano:



3-3' dimetil benzidina (tolidina)

Un esempio di colorante molto utilizzato, anche su cuoio, di questa serie è il nero diretto 38



NERO DIRETTO 38

Tutti questi coloranti danno tinte relativamente solide; su cotone la resistenza allo strofinio sia a secco che a umido è molto limitata, col cotone come già visto si instaurano esclusivamente legami secondari di debole entità.

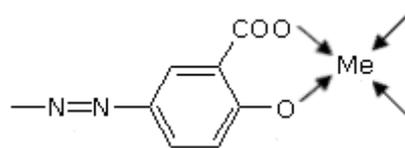
Nel caso di tinte su cuoio i gruppi  $-NH_2$ ,  $-SO_3H$  e  $-OH$  danno legami di tipo ionico.

Tutti i derivati della benzidina sono stati ritenuti cancerogeni e quindi il loro utilizzo è vietato dal giugno 1995.

### Posttrattamenti su fibra

Sono trattamenti che si eseguono soprattutto su cotone per migliorare la solidità della tintura. Tra questi figurano: trattamento con sali metallici, con tensioattivi, con formaldeide, diazotazione su fibra e diazocopolazione su fibra.

**Sali metallici:** si aggiunge alla fibra già tinta un sale metallico per permettere così che si formino dei complessi col colorante che siano in grado o di reagire con la fibra o di ingrossare la molecola rendendola meno solubile. I sali più utilizzati sono  $CuSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  e in misura minore  $Cr_2SO_4$  e  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3$ . Per complessarsi con questi metalli la molecola deve necessariamente possedere dei gruppi che possano formare composti chelati, quindi in orto uno rispetto all'altro. Il nero diretto 38 per esempio non presenta tali requisiti, ma se invece di far copulare il sale di diazonio con anilina si usasse acido salicilico sarebbe possibile una struttura chelata.

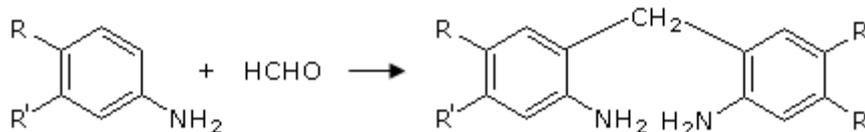


Questo metallo ora stabilmente legato alla molecola del colorante può legarsi alla fibra, se questa ne è in grado, o formare un altro legame coordinativo con un'altra molecola di colorante raddoppiando in questo modo le dimensioni del colorante. Ottenere una molecola di doppie dimensioni influisce notevolmente sulle interazioni con la fibra diminuendo inoltre la solubilità alla quale corrisponde un miglioramento della solidità al lavaggio.

La scelta del metallo si fa in considerazione dell'influenza che questo avrà sul tono. L'alluminio non muta il tono ma lo rende più brillante, al contrario il cromo offusca il colore sommando al colorante il suo colore verdastro; il rame ha un'influenza intermedia sul colore ma è decisamente il migliore nell'incremento della resistenza allo strofinio.

Un inconveniente legato a questo trattamento è legato al fatto che il cuoio finito deve contenere al massimo 50 mg di metallo per ogni Kg di pelle, quindi l'aggiunta con un dosaggio accurato.

**Formaldeide:** questo trattamento consiste nell'aggiungere formaldeide, in bagno rinnovato; il colorante deve avere un gruppo amminico terminale che non sia stericamente impedito e che abbia la posizione orto libera.



Anche dopo questa reazione si ha un raddoppio delle dimensioni della molecola quindi dei miglioramenti delle caratteristiche del tutto simili a quelli ottenuti col trattamento con sali metallici.

**Tensioattivi cationici:** i coloranti utilizzati generalmente sono anionici, l'aggiunta di tensioattivi cationici permetterà di formare una coppia ionica che, viste le ragguardevoli dimensioni, presenterà scarsa solubilità. Si tratta praticamente di una precipitazione del colorante sulla fibra. Anche questo trattamento come il precedente va fatto a tintura ultimata e bagno rinnovato. Nell'industria del cuoio questo processo si fa utilizzando resine cationiche o invertitori di carica.

**Copolazione diretta su fibra:** il prodotto già tinta verrà trattato con un sale di diazonio stabilizzato (cioè un sale che non si decompone in acqua), provocando in questo modo un legame stabile con la molecola di colorante già fissata e aumentandone le dimensioni. La reazione in questo caso è una copolazione tra il sale di diazonio aggiunto e il colorante che in questo caso sarà il copulante passivo.

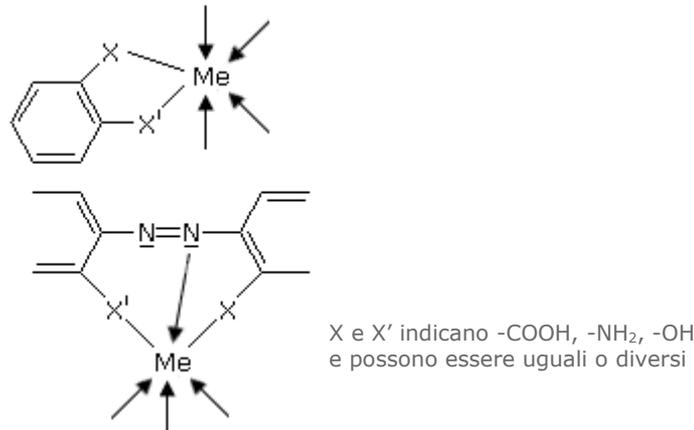
**Diazocopolazione su fibra:** in questo caso entrambe le reazioni di preparazione del colorante si compiono sulla fibra, sia diazotazione che la copolazione avvengono nel bagno di tintura.

Questo processo non viene mai utilizzato nell'industria del cuoio ma esclusivamente nel settore tessile; il miglioramento delle caratteristiche è notevole e si ottengono solidità generali paragonabili a quelle ottenute con coloranti reattivi.

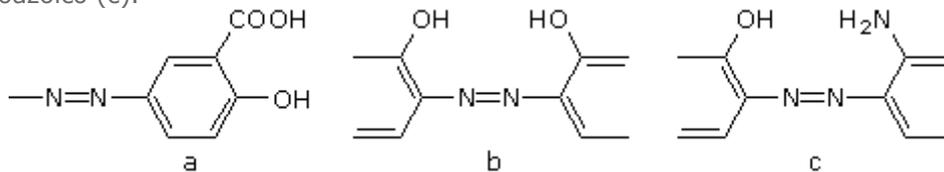
Il motivo che esclude questo trattamento dalla tintura del cuoio è dovuto alla difficile standardizzazione del processo: per ottenere sempre le stesse caratteristiche devono essere riprodotte tutte le condizioni (cosa alquanto difficile nell'industria conciaria).

**Azoici a mordente, metallizzati e premetallizzati**

La caratteristica di questi coloranti è quella di formare dei complessi con dei metalli. La formazione di questi complessi è dovuta alla presenza di gruppi -COOH, -NH<sub>2</sub> e -OH in posizione o-o' rispetto al gruppo azoico.



Anche se in via teorica sarebbero possibili tutte le combinazioni, praticamente si conoscono solo coloranti contenenti nella molecola il gruppo salicilico (a), o l'o-o' diidrossiazoico (b) oppure o-o' idrossiamminoazoico (c).

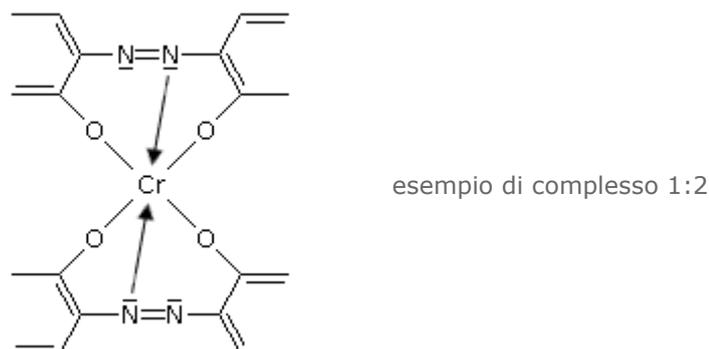
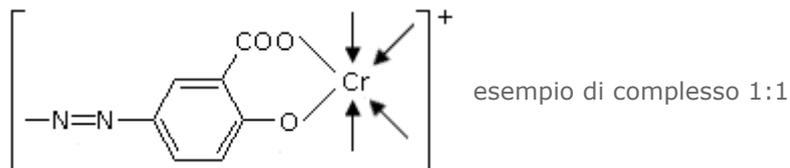


I coloranti che sono in grado di complessarsi con un metallo sono detti **coloranti a mordente**, per questo il processo di tintura con questi prodotti viene detto **mordenzatura**.

La reazione colorante-metallo viene detta **metallizzazione** e può avvenire nel bagno di tintura o essere già stata fatta precedentemente (in questo caso i coloranti prendono il nome di **premetallizzati**).

Una classificazione di questi coloranti viene fatta a seconda del rapporto tra atomi di metallo e molecole di colorante presenti nel complesso. Si distinguono così:

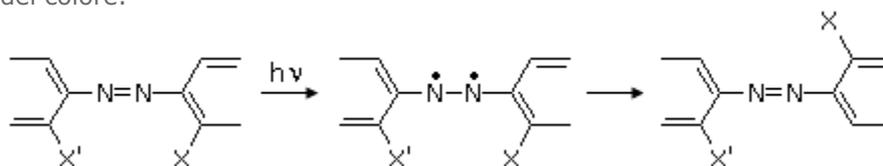
- coloranti **1:1**, cioè una molecola di colorante ogni atomo di metallo
- coloranti **1:2**, cioè due molecole di colorante ogni atomo di metallo
- coloranti **2:3**, si tratta di una combinazione di un complesso 1:2 e uno 1:1



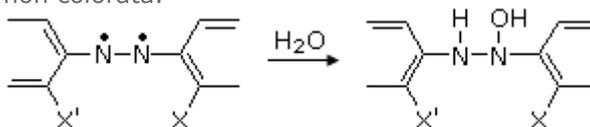
Il premetallizzato del tipo 1:2 è di dimensioni notevoli rispetto a quello 1:1 (praticamente doppie) per questo presenta solo un effetto di tintura superficiale.

I coloranti della serie 1:1 hanno caratteristiche tintoriali maggiori (resistenza a strofinio, lavaggio), il metallo è in grado di instaurare dei legami secondari con la fibra, aumentando in questo modo la coesione. Un simile effetto non è possibile nel caso di complessi 1:2 visto che il metallo è totalmente circondato dal colorante e quindi la fissazione avviene esclusivamente ad opera dei gruppi presenti nella molecola del colorante.

Il colorante avente gruppi in o-o' liberi, quindi un metallizzabile non metallizzato, ha minore solidità alla luce; infatti una radiazione può provocare la rottura omolitica del legame, così che tra i due atomi di azoto rimane esclusivamente un legame  $\sigma$  che è libero di ruotare su se stesso, il legame  $\pi$  potrebbe riformarsi nella condizione in cui i sostituenti sono in posizione contrapposta provocando in questo modo una alterazione del colore.



Una volta rotto il legame  $\pi$  la reazione potrebbe procedere anche diversamente fissando una molecola d'acqua all'azoto e trasformando in questo modo il gruppo azoico in un gruppo idrazo che, non avendo legami  $\pi$ , rende la molecola non colorata.



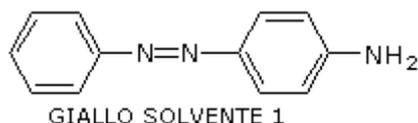
L'energia necessaria a rompere il legame  $\pi$  e formare il biradicalo viene aumentata dopo la reazione di metallizzazione e corrisponde all'energia di una radiazione di lunghezza d'onda superiore a quelle delle condizioni normali di irraggiamento, quindi le tinture che utilizzano coloranti a mordente sono molto stabili alla luce.

Questa azione del metallo interessa solo i coloranti aventi i sostituenti in o-o', non è il caso dei derivati dell'acido salicilico nei quali il gruppo azoico non è coinvolto in legami col metallo.

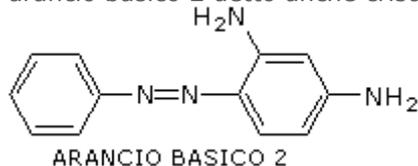
### Azoici basici

Si tratta di un gruppo molto ristretto di coloranti il cui utilizzo è poco diffuso e in via di esaurimento. Essi non contengono come auxocromi gruppi carbossilici o gruppi solfonici ma gruppi amminici.

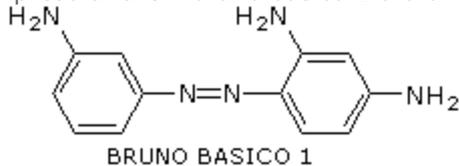
Il più vecchio di questa serie risale al 1860 ed è il giallo solvente 1 conosciuto anche col nome di giallo anilina.



All'interno dei coloranti azoici basici viene identificato anche un altro gruppo, le cosiddette crisoidine delle quali il più semplice componente è l'arancio basilico 2 detto anche crisoidina y.



Tra le crisoidine più semplici è compreso anche il bruno basilico 1 o bruno Bismarck G.



Osservando le formule di struttura degli ultimi tre coloranti citati è possibile verificare l'influenza degli auxocromi sul colore, infatti partendo dal giallo solvente 1 e procedendo con l'aggiunta di un gruppo amminico il tono si sposta progressivamente verso il rosso.

### Pigmenti e lacche della serie azoica

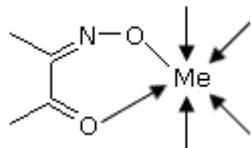
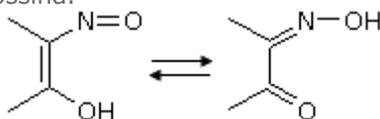
I pigmenti di derivazione azoica costituiscono il 90% dei pigmenti organici in commercio; ne esistono sia di toni chiari che scuri e hanno come caratteristica peculiare un'ottima solidità alla luce.

La preparazione dei pigmenti avviene tramite reazioni identiche a quelle viste per la preparazione dei coloranti ma in questo caso i composti non contengono gruppi solubilizzanti e per questo non manifestano solubilità in alcun solvente.

Le lacche invece sono sali insolubili, generalmente di bario o calcio, di coloranti azoici acidi solubili. Il tono delle lacche è diverso da quello del rispettivo colorante ed è per questo motivo che bisogna porre particolare attenzione in fase di tintura alla durezza dell'acqua. Una massiccia presenza di calcio nel bagno di tintura potrebbe formare delle lacche che sono distinguibili come macchie di tonalità diversa dal resto della fibra.

### NITROSO COLORANTI

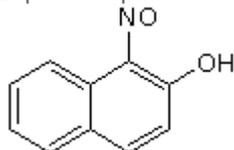
I nitroso coloranti rappresentano un piccolo gruppo di coloranti caratterizzati dalla presenza del **gruppo nitroso** (-NO) associato all'-OH fenolico in posizione orto. Una simile struttura è in equilibrio tautomerico con una seconda forma detta chinonossina.



Composti con un gruppo di questo tipo, soprattutto nella forma chinonossinica, sono in grado di formare dei complessi coi metalli, si tratta quindi di tipici coloranti a mordente.

I coloranti di questa serie vengono definiti poligenici, il loro colore è funzione del metallo utilizzato per formare il complesso; attualmente in commercio sono ancora presenti esclusivamente prodotti mordenzati con ferro, col quale formano lacche verdi, mentre con il cromo formano lacche brune.

Il più semplice è il verde mordente 4 o verde stampa, che chimicamente è un  $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naftolo.



VERDE MORDENTE 4

Il più semplice è il verde mordente 4 o verde stampa, che chimicamente è un  $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naftolo. Non viene più utilizzato se non in chimica analitica come reattivo per la determinazione del cobalto.

Viene utilizzato invece il verde pigmento 8 o verde pigmento B che è il pigmento del verde mordente 4 con il ferro bivalente.

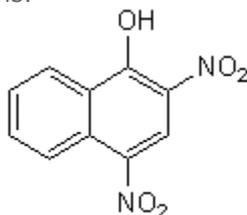
Questo pigmento trova ancora utilizzo come colorante a dispersione data la buona solidità alla luce e il basso costo, nonostante ci sia la tendenza a sostituirlo con i pigmenti della serie delle ftalocianine.

### NITRO COLORANTI

Il cromoforo caratteristico di questi coloranti è il **gruppo nitro** (-NO<sub>2</sub>) in posizione orto rispetto all'ossidrilica fenolico o ad un gruppo imminico (-NH-).

Il più vecchio colorante artificiale di questa serie è l'acido picrico (2,4,6 trinitrofenolo) che risale al 1770. Trovava impiego nella tintura di lana e seta in color giallo verdastro, fu in seguito trascurato per la sua scarsa solidità alla luce.

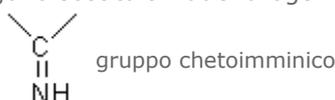
Sono state in seguito individuate due sottoclassi dei nitro coloranti, i a seconda che contengano i gruppi OH o NH si distinguono in idrossinitrocoloranti e in imminonitrocoloranti. Tra i primi uno dei più semplici è il giallo acido 24 detto anche giallo Martins.



GIALLO ACIDO 24

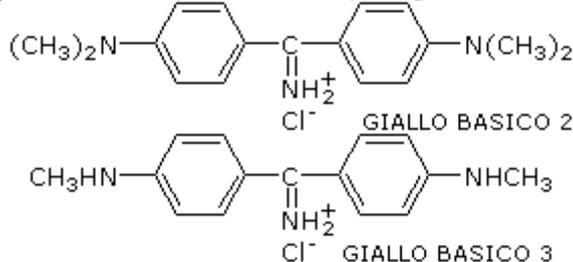
### COLORANTI DEL DIFENILMETANO

Sono coloranti basici caratterizzati dalla presenza del cromoforo **chetoimminico**, vengono considerati derivati del difenilmetano al quale vengono sostituiti i due idrogeni con un gruppo chetoimminico.



Una sostanza che contiene esclusivamente il cromoforo chetoimminico non è colorata, per diventarlo si devono aggiungere agli anelli aromatici dei gruppi attivanti (in genere gruppi amminici semplici o

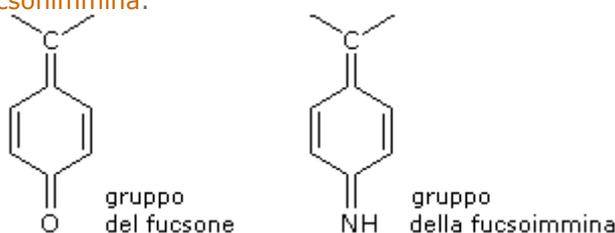
sostituiti) disposti su uno o entrambi i gruppi aromatici ma sempre in posizione para rispetto al gruppo chetoimmnico; i coloranti più diffusi prevedono la sostituzione su entrambe gli anelli. In commercio si trovano solo due coloranti il giallo basilico 2 (aurammina O) e il giallo basilico 3 (aurammina G).



Il giallo basilico 2 è colorante poco solido alla luce, agli acidi e agli alcali, che però dà tintura di color giallo intenso; il giallo basilico 3 invece presenta uguali solidità generali ma tinge in giallo verdastro.

### COLORANTI DEL TRIFENILMETANO

Costituiscono una classe molto numerosa di sostanze coloranti caratterizzate dalla presenza nella loro molecola di tre gruppi aromatici uniti allo stesso atomo di carbonio, i loro cromofori sono o il **gruppo del fucsone** o il **gruppo della fucsonimmina**.



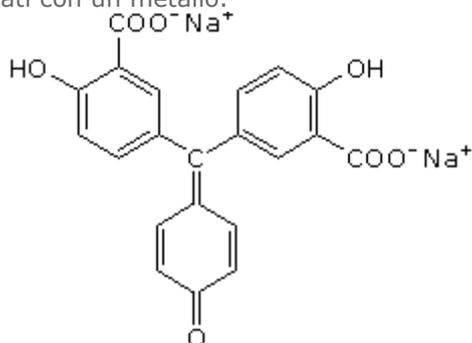
Gli altri due anelli aromatici presenti sono generalmente sostituiti in para con gruppi ossidrilici o gruppi amminici semplici o sostituiti.

A seconda del cromoforo presente sono stati individuati due sottogruppi:

#### Serie del fucsone

A seconda che nelle posizioni para ci siano uno o due OH questa serie viene suddivisa in due sottoserie, quella della benzaurina (un solo OH) e quella della aurina (due OH).

I più utilizzati tra i coloranti aventi come cromoforo il fucsone sono quelli che derivano dall'acido salicilico e possono quindi essere mordenzati con un metallo.

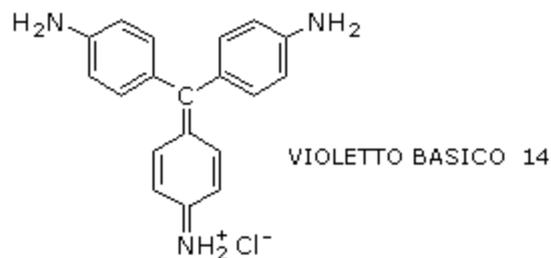
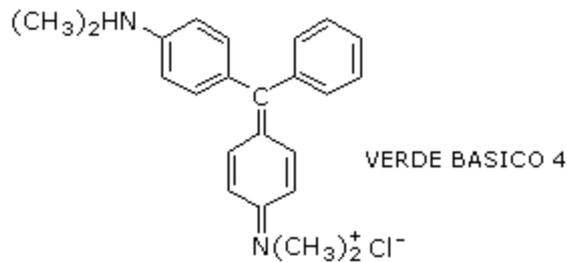
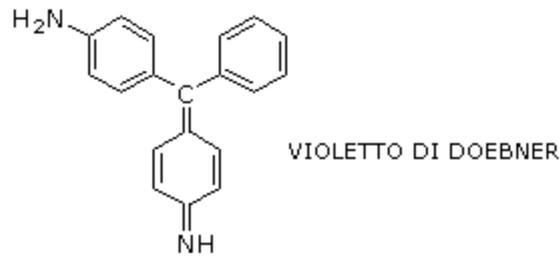


I derivati della benzaurina sono quasi tutti blu mentre quelli della aurina hanno tono violetto.

#### Serie della fucsonimmina

A seconda che nelle posizioni para ci sia uno o due gruppi amminici si possono individuare due sottoserie, malachite (un solo gruppo -NH<sub>2</sub>) e la fucsina (due gruppi -NH<sub>2</sub>).

Il più semplice della serie appartiene alla sottoserie della malachite ed è il violetto di Doebner. Questo, tetrametilato, fornisce un altro importante colorante che è il verde basilico 4 (o verde malachite) che veniva molto utilizzato nella tintura del cotone previamente mordenzato con un tannino. Oggi questo colorante è stato eliminato perché ritenuto cancerogeno.



I coloranti del trifenilmetano sono coloranti basici ma esistono anche coloranti acidi di questa serie, che si ottengono per solfonazione di quelli basici.

Trovavano utilizzo nella tintura di fibre proteiche, anche se non sono particolarmente solidi alla luce e agli alcali. Vengono ancora utilizzati come inchiostri per il basso costo, per il loro elevato potere tintoriale e perché danno toni intensi e brillanti.

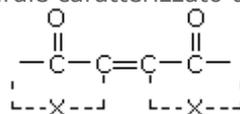
Nell'industria conciaria si usa il violetto basico 3, che chimicamente è il derivato completamente metilato del violetto basico 14, mischiato col giallo Luganil CCG per determinare la carica superficiale del cuoio. Si procede lasciando cadere una goccia della miscela dei due coloranti sul cuoio, a seconda della colorazione assunta si stabilisce se in quel momento la superficie è al di sopra o al di sotto del P.I. Le combinazioni possibili sono:

- goccia completamente viola: la superficie non ha carica P.I. del cuoio
- centro della goccia viola e esterno giallo: la superficie ha carica negativa  $pH > P.I.$
- centro della goccia giallo e esterno viola: la superficie ha carica positiva  $pH < P.I.$

Questo diverso comportamento dei due coloranti in funzione della carica è dovuto all'affinità con la carica elettrica del cuoio, infatti il viola utilizzato è un colorante basico del trifenilmetano mentre il giallo è un azoico acido.

### COLORANTI INDIGOIDI

Il nome è dovuto all'indaco, colorante naturale caratterizzato dal cromoforo

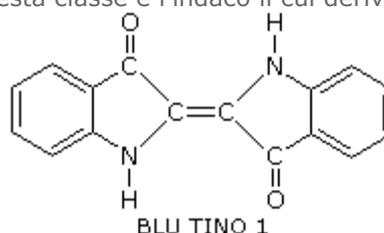


dove X è un gruppo aromatico più o meno complesso.

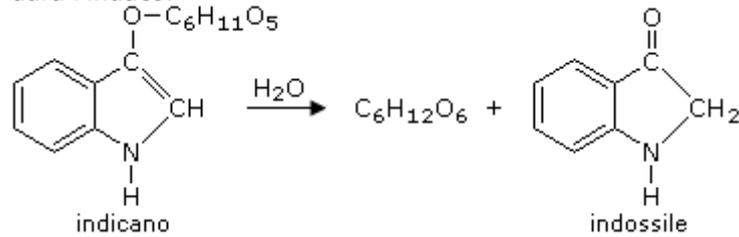
Rispetto al doppio legame può essere individuato un piano di simmetria e quindi i coloranti si possono distinguere in simmetrici ed asimmetrici, a seconda che X sia uguale da entrambe le parti o diverso.

Dato che è presente un doppio legame possono esistere due forme isomere (cisoide e transoide).

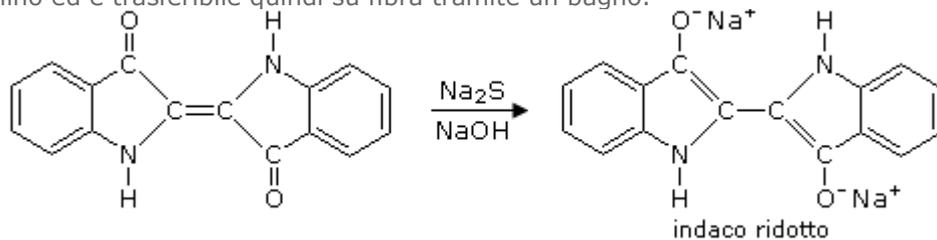
Il più semplice rappresentante di questa classe è l'indaco il cui derivato sintetico si chiama blu tino 1.



L'indaco può essere estratto da vegetali sotto forma di glucoside, detto anche indicano, si tratta di un estere col glucosio che viene idrolizzato con acqua ottenendo in questo modo glucosio e indossile, il quale per ossidazione in aria darà l'indaco.



Oggi l'indaco si ottiene per sintesi, si tratta di una polvere cristallina blu con riflessi ramati che non è solubile in acqua, in acidi o in alcali ma solo in solventi ad alto punto di ebollizione; per queste sue caratteristiche verrebbe classificato più esattamente tra i pigmenti piuttosto che tra i coloranti. Viene utilizzato invece come colorante al tino, si procede infatti ad una ossidazione con soda e solfuro di sodio (o solfito o bisolfito) ottenendo l'indaco ridotto o indaco bianco. L'indaco ridotto è solubile in acqua in ambiente alcalino ed è trasferibile quindi su fibra tramite un bagno.

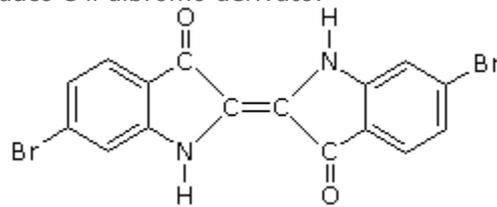


La fibra viene impregnata di indaco ridotto, se ne lava l'eccesso, e si espone il substrato impregnato all'aria provocando l'ossidazione a indaco; si tratta in pratica di una precipitazione microcristallina su fibra.

Tra i coloranti non azoici gli indigoidi costituiscono una classe molto importante, si utilizzano prevalentemente per la tintura del cotone non mordenzato e in particolare del tessuto jeans.

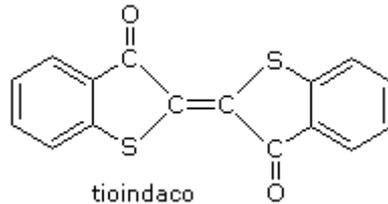
Si possono ottenere tutti i toni, dal giallo al nero, ma in generale questi coloranti presentano un'elevata stabilità alla luce, agli acidi e alle basi, scarsa al lavaggio, agli ossidanti e ai riducenti.

Un derivato caratteristico dell'indaco è il dibromo derivato.



Questo composto prendeva anticamente il nome di porpora; è un pigmento ottenuto da alcuni molluschi e tinge in rosso molto intenso.

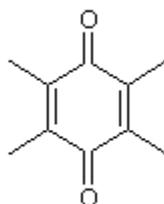
Una variante utilizzata dell'indaco è il tioindaco



Non possono essere utilizzati nella tintura del cuoio perché l'impregnazione tramite bagno può essere fatta solo quando il colorante è ossidato e quindi a pH alcalino.

### COLORANTI ANTRACHINONICI

I coloranti di questa classe contengono il cromoforo **antrachinonico** inserito in un sistema più o meno complesso

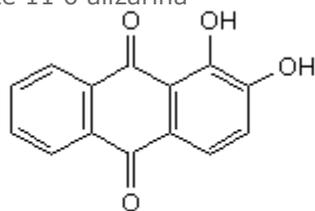


Tecnicamente possono essere acidi, a mordente, al tino, a dispersione, pigmenti o lacche.

I coloranti a mordente di questa serie sono in genere poligenetici le cui tonalità variano dal rosso al

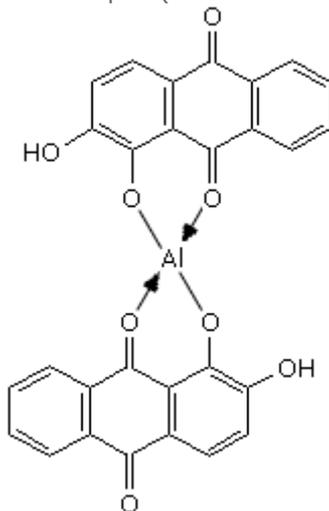
porpora al blu.

Il più noto della serie è il rosso mordente 11 o alizarina

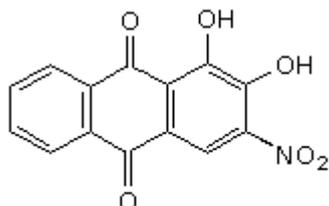


ROSSO MORDENTE 11

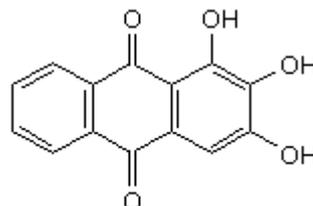
Si tratta di un tipico colorante a mordente poligenetico, forma infatti con Ca, Ba e Sr delle lacche rosso porpora, con Al rosso-rosa, con Cr e Cu lacche bruno violetto, con Fe trivalente e Hg lacche nero-violetta. La più importante lacca dell'alizarina è quella con l'Al ottenuta in presenza di olio di ricino solfonato e prende il nome di rosso turco o rosso di Adrianopoli (si tratta di una lacca premetallizzata 1:2).



Altri coloranti a mordente della serie sono l'arancio mordente 14 o arancio alizarina e il bruno mordente 42



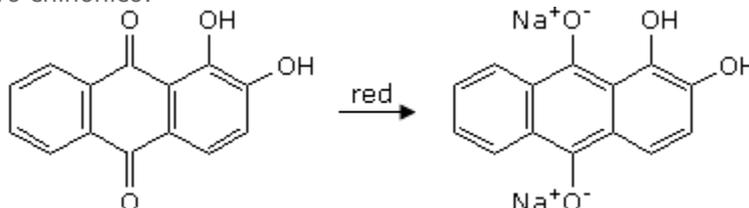
ARANCIO MORDENTE 14



BRUNO MORDENTE 42

Dalle formule dei due coloranti e dai loro toni possiamo notare come varia il colore col cambiamento dei sostituenti. Il gruppo nitro è un elettrone-attrattore (disattivante) quindi è necessaria più energia per far avvenire la transizione, l'assorbimento si sposterà verso il blu e quindi il complementare verso toni più chiari.

I coloranti acidi di questa serie si ottengono per solfonazione dei rispettivi coloranti a mordente; quelli al tino invece derivano dalla riduzione del gruppo antrachinonico a fenolico dove successivamente verrà ripristinato il cromoforo chinonico.



Anche in questo caso i coloranti al tino sono resistenti al lavaggio ma non molto agli ossidanti.

### COLORANTI DELLO STILBENE

Si tratta di derivati di modesta importanza tintoriale, il loro impiego fondamentale non è quello di coloranti ma di **candeggianti ottici**.

Questa loro proprietà li rende ampiamente utilizzati nel lavaggio per far apparire all'occhio il supporto più bianco; il senso del bianco è dovuto in particolare alla presenza del blu e del giallo piuttosto che del verde e del giallo. Questi candeggianti ottici sono sostanze in grado di assorbire radiazioni nel campo degli U.V. e di rimetterle nella zona del visibile e, in particolare, nel campo dei blu, il supporto risulta così più



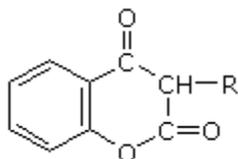
bianco alla luce del giorno e fluorescente di notte.

Fanno parte dei coloranti dello stilbene anche gli azzurranti, sostanze in grado di far virare il colore verso il blu.

Un azzurrante deve possedere le seguenti caratteristiche:

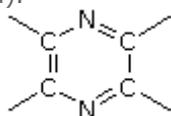
1. manifestare il suo effetto a concentrazioni molto basse;
2. rimanere fissato al substrato anche dopo qualche lavaggio;
3. manifestare ottima stabilità alla luce;

Chimicamente i candeggianti ottici più utilizzati sono lo stilbene e i suoi derivati e i derivati della cumarina.



### COLORANTI AZINICI

Il cromoforo a cui fanno riferimento è il **gruppo azinico** generalmente inserito in un composto, poi sostituito, del tipo dibenzopirazina (o fenazina).



Sono necessari degli auxocromi posti in meta rispetto all'azoto per ottenere un colorante.

I più utilizzati di questa serie sono le induline, le nigrosine e il nero di anilina. La nigrosina si forma per reazione del nitrobenzene con anilina in presenza di ferro e cloruro ferroso; la tonalità ottenuta dipende dalla temperatura e dal tempo della reazione ma si ottengono sempre toni scuri come blu-nero e nero. La loro struttura chimica non è nota, si tratta di una miscela di diversi composti che si vengono salificati con sodio.

Le nigrosine vengono utilizzate nella tintura del cuoio come coloranti di sezione; sono scarsamente solidi alla luce.

Il nero di anilina si ottiene per ossidazione dell'anilina e altri suoi derivati; si ottengono in questo modo coloranti neri che hanno trovato largo impiego nella tintura e stampa del cotone. La costituzione chimica di questi composti non è nota ma si ammette comunque la presenza di diversi gruppi azinici.

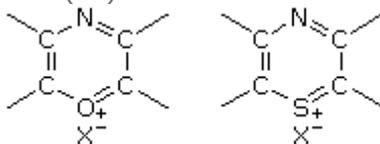
Tecnicamente una tintura con nero di anilina viene eseguita impregnando la fibra con i composti da ossidare e si procede poi alla ossidazione con bicromato in presenza di sali di rame e ferro come catalizzatori. Il processo può essere svolto sia a caldo che a freddo, i tempi vengono però notevolmente allungati lavorando a freddo.

Il difetto comune a tutti questi coloranti è che col trascorrere del tempo tendono ad inverdire, per evitare tale fenomeno si procede con una seconda tintura con anilina e successiva ossidazione.

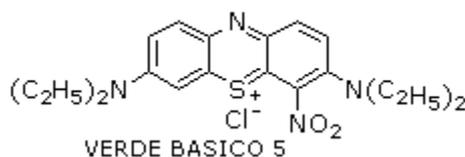
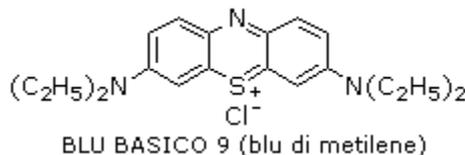
Nel settore conciario simili processi non hanno trovato sviluppo.

### COLORANTI OSSAZINICI E TIAZINICI

Contengono sempre il cromoforo **azinico** al quale però un atomo di azoto è stato sostituito con un atomo di ossigeno (ossi) o con un atomo di zolfo (tio).



Si riportano le formule di struttura di alcuni coloranti rappresentativi della serie:



## COLORANTI ALLO ZOLFO

Sono coloranti ottenuti per azione dello zolfo o dei solfuri su diverse sostanze organiche. In genere il prodotto di questa reazione non è solubile in acqua ma lo diventa dopo trattamento con solfuri o altri riducenti, il risultato della riduzione sono dei leucoderivati solubili, ossia le forme ridotte di coloranti al tino. Tecnicamente i coloranti allo zolfo sono tutti coloranti al tino e quindi vengono applicati sul substrato da tingere nello stesso modo dell'indaco.

Il prodotto non solubile, può diventarlo dopo solfonazione, che è possibile eseguire sulla sostanza organica di partenza ma anche sul pigmento finale.

I toni possibili variano dal giallo al nero con praticamente tutti gli intermedi. Nell'industria conciaria vengono ampiamente utilizzati i neri solubili come coloranti per tinture in sezione. Uno dei più utilizzati è il bruno S1 ottenuto fondendo con zolfo e solfuro di sodio materiali di natura cellulosica o oli grassi e acidi grassi. Il composto ottenuto tinge dal giallo bruno al bruno oliva a seconda della temperatura di fusione. I neri si ottengono dai nitrofenoli o amminofenoli fusi con zolfo e solfuri a temperature variabili dai 100 ai 200°C.

L'inconveniente riscontrabile in questo tipo di coloranti è legato all'eventuale presenza di zolfo non reagito che viene cristallizzato insieme al colorante e quindi immesso nella lavorazione. Lo zolfo contenuto è in grado di migrare in sezione e quindi di risalire durante la fase di asciugaggio, provocando dei fenomeni di fluorescenza. Un repus di zolfo è facilmente riconoscibile perché si presenta come un riflesso giallastro, che è possibile asportare e identificare dall'elevato punto di fusione (il p.f. dello S è 119°C). Altri tipi di repus potrebbero essere dovuti a sali (quindi si distingue il cristallo) oppure a cere o ingrassi, questi ultimi presentano comunque un punto di fusione molto diverso da quello dello zolfo e perciò, anche creassero un'identica fluorescenza, vengono discriminati dal punto di fusione.

Nella tintura del cuoio sono utilizzati come coloranti di sezione e per questo motivo devono essere aggiunti in quantità abbastanza elevate, indicativamente 3% per tingere in superficie, al quale bisogna aggiungere un altro 3% se si desidera una tintura passante.

## COLORANTI REATTIVI

Sono coloranti che appartengono a diverse classi chimiche, nella molecola tutti contengono un gruppo in grado di formare col substrato un legame covalente. La fissazione mediante legami covalenti garantisce una stabilità elevata e delle solidità estreme al lavaggio sia in acqua che a secco. Per contro presentano lo svantaggio che, una volta fissati alla fibra, non è più possibile correggerne il tono.

In commercio sono presenti diversi prodotti di questo tipo, chimicamente possono essere schematicamente rappresentati nel modo seguente:



dove Col è la parte colorata

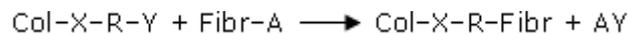
R gruppo reattivo

Y parte del gruppo reattivo che verrà sostituita dalla fibra

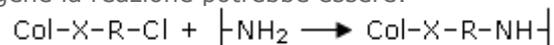
X gruppo che collega la parte reattiva e la parte colorata della molecola

Secondo una simile definizione X e Y potrebbero anche non esserci.

Il meccanismo di reazione è sempre il medesimo qualunque sia il colorante e la fibra con la quale si formeranno i nuovi legami. Nella reazione A rappresenta la parte della fibra che viene sostituita dal colorante.

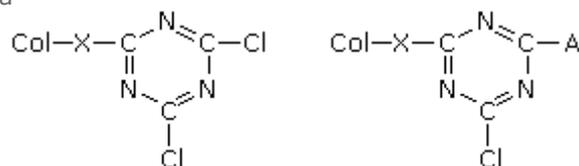


Ad esempio nel caso del collagene la reazione potrebbe essere:



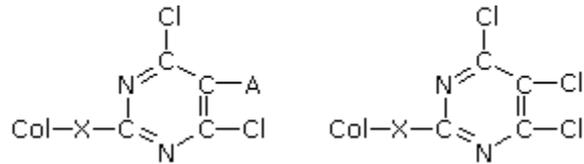
I gruppi R di maggior importanza sono derivati della:

● **mono-** e **diclorotriazina**: derivano dalla di- o triclorotriazina alla quale ad un atomo di cloro è stata sostituita la molecola colorata

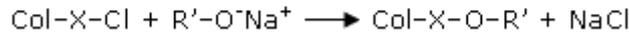
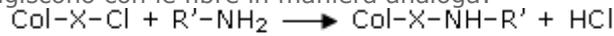


La parte cromogena può essere colorante azinico, antrachinonico o derivato delle ftalocianine. La parte colorante può essere fissata alla frazione reattiva mediante un gruppo (X) del tipo -SO<sub>2</sub>- o -NH- o -CO-NH-.

● **di-** e **tricloropirimidina**: sono coloranti la cui parte reattiva deriva dalla pirimidina sostituita, le loro formule generali sono:



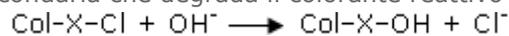
le due classi esaminate reagiscono con le fibre in maniera analoga:



Le due reazioni mettono in evidenza quali siano i gruppi reattivi della molecola. Per le fibre cellulosiche la reazione prevede che il gruppo -OH sia salificato, non si tratta di un acido forte e quindi la formazione dello ione avviene a pH molto elevati.

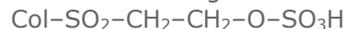
Nella tintura delle fibre proteiche i gruppi amminici non devono essere protonati e quindi si lavora ad un pH superiore al P.I., lavorando lana e seta non esistono problemi legati alla degradazione alcalina e quindi è possibile lavorare a pH 10 senza compromettere le caratteristiche del prodotto finito, nel trattamento del cuoio non è possibile operare a pH superiore a 8 altrimenti viene diminuita eccessivamente la resistenza allo strappo e si altera la fermezza del fiore.

Si deve evitare una reazione secondaria che degrada il colorante reattivo in ambiente alcalino:

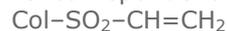


il prodotto di questa reazione non presenta più le caratteristiche di un colorante reattivo, la sua fissazione torna ad essere legata ai gruppi presenti nella parte Col della molecola. I legami che il colorante potrà ora instaurare con la fibra sono paragonabili a quelli di un normale colorante e quindi anche le caratteristiche di solidità generali torneranno a valori standard.

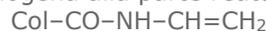
● **esteri solforici dei β-idrossietilsolfoni**: la loro formula generale è



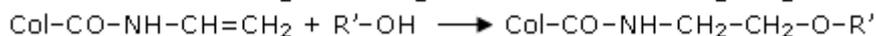
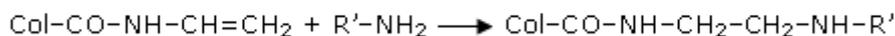
prima di utilizzarli è necessario trasformarli nei corrispondenti vinilsolfoni la cui formula generale è



● **acrilammidici**: la parte reattiva della molecola è la stessa che si forma nella classe precedente ma cambia la struttura che lega la parte cromogena alla parte reattiva

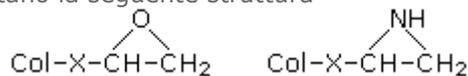


I coloranti appartenenti a queste ultime due serie si fissano alle fibre mediante una reazione di addizione al doppio legame.

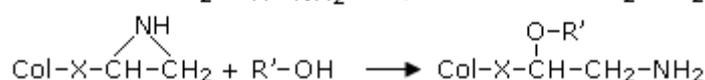
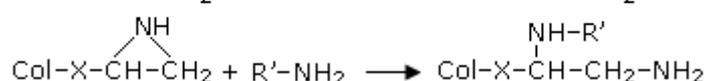
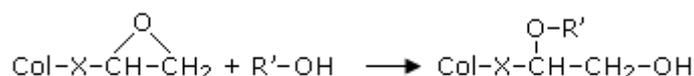
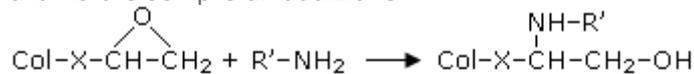


Anche in questo caso sia le fibre cellulosiche che quelle proteiche devono essere preparate in ambiente di reazione a pH alcalino; si ripresentano in questo caso gli stessi inconvenienti esaminati per le reazioni precedenti.

● **epossidici e etilimina**: presentano la seguente struttura



la reazione di fissazione alla fibra è sempre un'addizione



Le tinture con coloranti reattivi permettono di ottenere solidità molto alte; i risultati sono inversamente proporzionali alla quantità di coloranti non reagito con la fibra che è comunque rimasto fissato mediante legami secondari. La frazione non reagita può essere asportata mediante lavaggio, ma l'eliminazione non è mai totale.



## TINTURA

Il cuoio al termine della concia non rappresenta ancora un articolo commercializzabile, anche se è già imputrescibile e dotato di stabilità idrotermica, l'aspetto (colore, brillantezza, finezza del fiore ecc.) e alcune caratteristiche fisico-meccaniche (flessibilità, fermezza, morbidezza ecc.) devono essere modificate. A tale scopo il cuoio viene sottoposto ad altri trattamenti chimici: principalmente la tintura, l'ingrasso e la rifinitura.

Ovviamente la tintura permette di conferire il colore richiesto, utilizzando degli adatti coloranti.

I coloranti utilizzati nella tintura del cuoio sono prevalentemente composti in grado di ancorarsi alle fibre mediante legami ionici, la carica del cuoio è legata al tipo di concia effettuata, e proprio alla concia è attribuibile in buona parte il successo della tintura.

Come nella classificazione tecnica, si seguirà nell'esposizione la distinzione tra coloranti acidi e coloranti basici.

### COLORANTI ACIDI

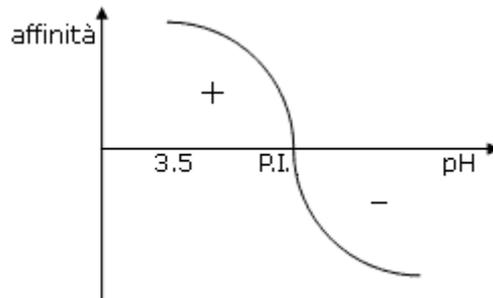
Sono coloranti anionici che contengono in genere gruppi solfonici, salificati con sodio, in numero variabile tra uno e cinque. Sono gli auxocromi solfonici i responsabili della solubilità del colorante e si può affermare che, mantenendo costanti le dimensioni della molecola colorante, l'aumento del numero di auxocromi corrisponde all'aumento della solubilità.

La fissazione al collagene è dovuta all'instaurarsi di legami ionici che possono coinvolgere o i gruppi amminici laterali protonati, o gli atomi del metallo usato come conciante (nel caso in cui non si tratti di un sale molto mascherato).

Il legame ionico è un legame forte, che si manifesta anche a una discreta distanza, ma viene facilmente idrolizzato dall'acqua che, solvatando le cariche, allontana il colorante dal collagene riportandolo in soluzione. Nel caso in cui la fissazione sia attribuita esclusivamente a legami ionici la tintura presenterà scarsa solidità al lavaggio e allo strofinio ad umido, i gruppi solfonici caricati negativamente sono però i responsabili della solubilità e quindi la loro presenza permette di ottenere soluzioni stabili. E' necessario quindi trovare il giusto compromesso tra solubilità e solidità.

I coloranti acidi sono la classe che meglio si adatta alla tintura dei cuoi conciati al cromo, substrati nei quali i gruppi carbossilici laterali sono impegnati in legami con metallo mentre rimangono disponibili i gruppi amminici che, a pH inferiori al P.I., conferiscono al cuoio una carattere cationico. Oltre che con i cuoi conciati al cromo possono essere utilizzati anche con altri conciati, a patto che il collagene sia sempre caricato positivamente; non risultano perciò efficaci su cuoio conciato al vegetale (o conciati sintetici) nei quali è il conciante stesso a fissarsi ai gruppi amminici.

Considerando l'affinità del colorante nei confronti del cuoio in funzione del pH si ottiene una curva del tipo:



La fissazione del colorante avviene a pH inferiori al P.I., per questo, prima di scaricare il bagno di tintura si acidifica in maniera da favorire la fissazione migliorando l'esaurimento. L'acidificazione non deve essere fatta aggiungendo quantità molto abbondanti di acido, infatti non si possono vendere pellami con pH inferiore a 3,5. Durante la fissazione è comunque possibile portare il pH del bagno fino a 3,3 poiché questo valore è destinato ad aumentare in seguito al lavaggio eseguito a fine tintura e, nel caso in cui si usi acido formico, alla evaporazione dell'agente acidificante in fase di asciugaggio.

In base alla curva della reattività è possibile decidere a quale pH mantenere il bagno di tintura a seconda del tipo di prodotto da ottenere. Se, ad esempio, si desidera una tintura passante si deve introdurre il colorante ad un valore di pH in cui la reattività sia bassa, in questo modo si dà la possibilità al prodotto di penetrare anche attraverso la sezione evitando la fissazione superficiale. Per legare il colorante si acidifica dopo la penetrazione, ci si serve preferibilmente di acido formico grazie al quale è possibile l'acidificazione rapida sia del bagno che della sezione. Se si desidera una tintura superficiale non esistono problemi per il pH iniziale dato che anche valori bassi permettono l'immediata fissazione.

Per i cuoi conciati al vegetale la relazione che intercorre tra reattività e pH è la medesima, bisogna tenere presente che in questo caso il P.I. è di 3,5 e per questo motivo non è possibile acidificare molto al di sotto del P.I. senza per questo poter ottenere un esaurimento paragonabile a quello della tintura di cuoi al cromo.

## COLORANTI BASICI

Sono coloranti che presentano carica positiva, contengono come auxocromo uno o più gruppi amminici nella forma semplice o sostituita.

I coloranti basici si fissano ai gruppi di carattere anionico, quindi ai gruppi carbossilici, i quali risultano impegnati nei legami col conciante nel caso della concia al cromo. Per questa loro caratteristica i coloranti basici sono più adatti a tingere cuoi conciati al vegetale (nei quali tutti i gruppi carbossilici sono liberi). L'affinità nei riguardi della fibra al variare del pH è rappresentabile con una curva opposta a quella dei coloranti acidi, si otterrà quindi la massima fissazione a pH superiori al P.I.

Coloranti anionici sono comunque utilizzati nel caso delle tinture di cuoi al cromo per effettuare la cosiddetta **rimonta basica**. Questa operazione si esegue dopo la tintura e dopo aver ben scolato il bagno; consiste nell'introdurre un colorante basico, che in questo caso non si fisserà alla fibra ma al colorante acido prima utilizzato, in questo modo si formano dei sali insolubili con l'effetto di aumentare l'intensità di tinta e la resistenza al lavaggio, limitando al contempo la quantità di colore utilizzata. Nell'effettuare la rimonta basica è necessario porre particolare attenzione al lavaggio, se non viene eliminato il colorante non legato alla fibra si assiste ad una precipitazione, con conseguente formazione di macchie superficiali, il colorante acido deve inoltre essere perfettamente distribuito in modo da evitare le possibilità di una rimonta differenziata sulla superficie che esalta differenze cromatiche. La quantità di colorante fissabile in rimonta è limitata, offrirne una quantità eccessiva impregna la fibra di colorante non fissato diminuendo per questo la solidità al lavaggio.

## FATTORI CHE INFLUENZANO LA TINTURA

Possono essere distinti in due gruppi: quelli legati a processi precedenti la tintura e quelli legati direttamente alla tintura.

Problemi sulla tintura si possono ricercare fino alla fase di calcinaio, esiste infatti un'influenza del grado di asportazione del grasso naturale, maggiore è l'uniformità e l'entità della saponificazione e migliore risulta la tintura, l'asportazione del grasso libera le fibre e rende lo scambio di sostanze con la soluzione molto veloce.

La frammentazione della struttura fibrosa è importante, quindi è necessario operare un buon calcinaio e in seguito una quantomeno discreta macerazione in modo da aumentare il distacco tra le fibre. Maggiore è il distacco delle fibre e maggiore risulta la superficie per unità di volume e quindi la possibilità di fissare elevate quantità di colorante, questo fenomeno è facilmente verificabile rilevando il tono più chiaro assunto dalle cicatrici rispetto al resto del cuoio.

Il tipo di concia varia il P.I. del cuoio, è importante conoscere questo valore per decidere a che pH operare. Indicativamente si può affermare che un cuoio conciato al Cr debolmente mascherato fornisce un P.I. di 6,5, cuoio al Cr molto mascherato 4,5, concia al Fe 4,5, concia all'Al 6,5, concia al vegetale 3,8-4,8, concia aldeidi e paraffine 4-5.

Conoscendo il valore del P.I. (che per sicurezza vanno determinati per ogni ricetta), si scelgono le condizioni per l'ottenimento di tinture passanti o superficiali.

La tintura evidenzia eventuali lacune della concia, come disuniformità tra lato carne e lato fiore; altre caratteristiche che risultano mutate da un imperfetto processo di concia sono la scarsa solidità della tintura, o la scarsa solidità del colore alla smerigliatura. Vengono anche evidenziati difetti indipendenti dalla lavorazione come cicatrici, venature, rughe.

Per regolarizzare la tintura e mascherare l'effetto della concia si esegue sempre una neutralizzazione (vedi paragrafo seguente).

Le condizioni di tintura vengono scelte a seconda del colorante utilizzato: per gli anionici generalmente utilizzati nella tintura del cuoio si può dire che la temperatura favorisce una fissazione superficiale e rapida del colorante (e per questo poco uniforme). Bagni ristretti favoriscono la penetrazione e la loro azione è migliore se vengono accoppiati ad una energica agitazione meccanica (per questo rotazione rapida ed elevato carico).

La descrizione delle condizioni è comunque molto complessa e verrà scelta soprattutto in base al tipo di prodotto che si deve ottenere, ad esempio nel caso di arredamento, abbigliamento e tomaia classica la tintura deve essere passante, per tutti gli altri prodotti non è strettamente necessario.

L'influenza che i fattori facilmente variabili hanno sulla tintura può essere riassunta nello schema seguente:

tintura superficiale	tintura passante
pH basso	pH elevato (segue acidificaz.)
temp. elevata	temperatura bassa
r.b. elevato	r.b. limitato
rotazione lenta	rotazione veloce

## NEUTRALIZZAZIONE

La neutralizzazione ha lo scopo di eliminare l'acidità del cuoio, derivante sia dalla concia, che dall'oxalazione successiva durante la quale si liberano degli H<sup>+</sup>.

Si usano sempre delle basi deboli o dei sali a reazione alcalina in modo da non provocare delle brusche variazioni di pH, le basi forti vengono escluse per via della loro energica azione che provoca un brusco aumento di pH (che potrebbe provocare la precipitazione sotto forma di idrato del cromo non legato e, al limite, anche di quello legato).

I più utilizzati sono perciò sali a reazione alcalina, come ad esempio il bicarbonato di sodio o d'ammonio, l'acetato di sodio, il formiato di sodio o calcio, l'acido borico.

Tra quelli citati nessuno manifesta particolari inconvenienti, gli agenti neutralizzanti più diffusi e più sicuri sono il bicarbonato e il formiato, entrambe di sodio, utilizzati in miscela 1:1. L'uso di altri sali è in relazione al tipo di prodotto che si desidera ottenere, ad esempio il bicarbonato di ammonio permette di ottenere articoli tipo raggrinzito con grana grossolana, il bisolfito unisce all'effetto neutralizzante anche quello schiarente ed è in grado di riportare in soluzione lo zolfo colloidale eventualmente presente.

Particolare importanza nella neutralizzazione ha l'azione in sezione: più forte è la base utilizzata e più superficiale è la sua azione, per questo motivo è bene lavorare con una progressione di sali a costante di dissociazione crescente.

La formulazione tipica prevede l'aggiunta del formiato di sodio e, dopo 15 minuti, di bicarbonato, si unisce in questo modo l'azione che si esplica prevalentemente in sezione del formiato all'effetto basificante del bicarbonato che aumenterà il pH fino ad un valore prossimo al 7.

Un effetto ancora migliore si potrebbe ottenere dalla progressione formiato-acetato-bicarbonato dove i primi due sali creano dei sistemi tamponati rispettivamente a pH 3,2 e 5,6 mentre col bicarbonato si provvede ad alzare il pH del bagno.

Per emulare questi effetti tampone sono stati introdotti dei prodotti contenenti tannini sintetici accoppiati a formiato e acetato. In questo modo si unisce l'azione riconcianta del sintetico a quella neutralizzante, una riconcia del genere permette di abbassare il P.I. fino a 6 e per questo motivo sono sufficienti formiato e acetato per neutralizzare.

I tannini sintetici sono dei condensati polifenolici o naftolici che sono neutralizzati con soda, la loro aggiunta provoca lo schiarimento del cuoio e per questo motivo la maggiore tingibilità (soprattutto per quanto riguarda le tinte pastello).

## AUSILIARI DI TINTURA ▲

Definiamo ausiliari di tintura tutti quei prodotti che vengono aggiunti prima, dopo o durante l'azione del colorante, al fine di migliorare determinate caratteristiche della tintura, intesa sia come azione sul cuoio che come processo di lavorazione. Tra le caratteristiche da migliorare si possono citare l'uniformità, l'esaurimento del bagno e comunque tutte le solidità.

La distinzione tra i prodotti da utilizzare viene fatta chimicamente, suddividendoli in anionici, cationici e non ionici.

### Anionici

Possono essere tannini vegetali o sintetici.

I tannini vegetali tipo gambier, sommacco, mimosa, permettono delle buone uniformità di tintura, ma compromettono anche la solidità alla luce, la finezza del fiore, rendendo molto difficile l'ottenimento del tono desiderato. Il tono conferito ai cuoi dai tannini vegetali è sempre cupo, tutti infatti hanno tonalità variabili dal giallo ocra al bruno, l'utilizzo di tali prodotti rende quindi impossibile l'ottenimento di tinte pastello.

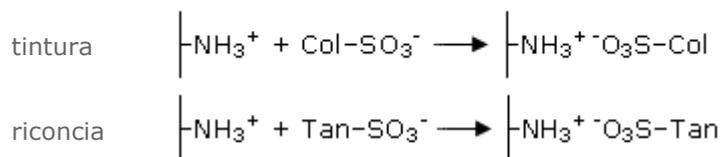
I tannini sintetici trovano sicuramente un maggior utilizzo dato che possono essere usati anche nel caso di cuoi che verranno tinti a toni chiari. Chimicamente i tannini sintetici sono tutti derivati naftilsolfonici o fenolsolfonici, sono bianchi e perciò tendono a schiarire i cuoi conciati al cromo.

In genere la costituzione chimica permette ai tannini sintetici di esplicitare anche un effetto neutralizzante contribuendo così all'eliminazione dell'acido solforico liberato nella oxalazione dopo concia.

L'effetto più apprezzato è comunque quello di migliorare l'uniformità di tinta, il massimo effetto si ottiene se l'aggiunta del tannino precede quella del colorante, i due prodotti aggiunti insieme rendono l'effetto di media intensità, mentre è quasi nullo se si utilizza il tannino dopo il colorante.

Questo fenomeno può semplicemente essere spiegato considerando due tipi di reazione:

#### 1. Tintura e successiva riconcia con tannino



#### 2. Aggiunta del tannino precedente alla tintura



Come si osserva dalle due reazioni senza il tannino il colorante è in grado di legarsi immediatamente ai gruppi cationici del collagene, parte del colorante fissato verrà comunque asportato dalla successiva riconcia dato che tannini sintetici e coloranti sono due specie della medesima carica e sono per questo motivo in competizione.

Riconciando preventivamente con tannino e facendo seguire l'aggiunta del colorante la reazione colorante-collagene non sarà più diretta, bensì di spostamento; l'effetto è quello di rendere più difficoltosa la reazione e per questo di evitare la formazione di macchie sul cuoio.

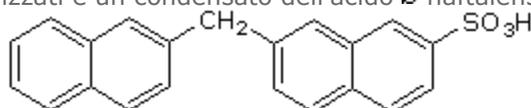
L'utilizzo in contemporanea del tannino e del colorante permette di ottenere un effetto intermedio tra i due precedentemente descritti. Essendo le due specie in competizione (in qualunque momento venga fatta l'aggiunta) è logica conseguenza che l'esaurimento del bagno sia peggiore e che per questo si assista anche ad una diminuzione del tono.

L'effetto più sensibile della diminuzione del tono si ottiene nel caso in cui l'azione dell'ausiliario segua quella del colorante.

Per questo loro limite gli ausiliari vengono utilizzati solo dove la disuniformità di tintura può essere molto evidente, in ricettazioni dove la quantità di colorante da utilizzare sia particolarmente modesta e quindi si ottengano dei vantaggi a rallentare la reazione colorante-collagene.

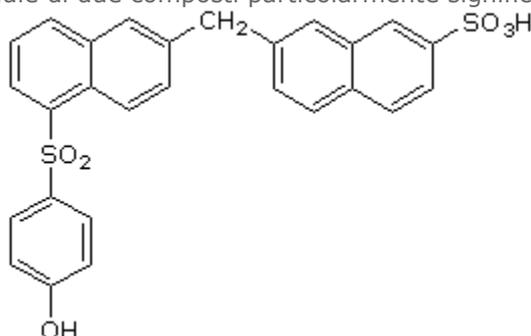
Generalizzando è possibile affermare che nella realizzazione dei toni chiari è bene utilizzare l'ausiliario prima del colorante, limitando in tal modo al minimo i rischi di formazione di macchie, nella produzione di toni scuri è invece più vantaggioso provvedere all'uso dell'ausiliario in seguito alla tintura in modo da eliminare la frazione di colorante non ottimamente fissata.

Uno dei tannini sintetici più utilizzati è un condensato dell'acido  $\beta$  naftalensolfonico con formaldeide.

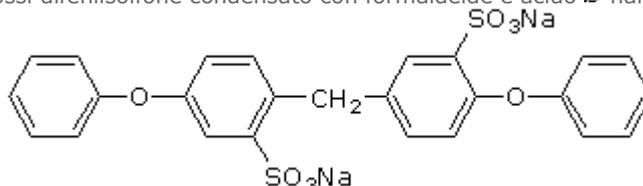


Questo composto è di largo utilizzo soprattutto per il suo basso costo, non presenta comunque solidità alla luce.

Tra gli ausiliari sintetici esiste poi una sottoclasse definita come ausiliari per uniformità, o disperdenti, dei quali vengono riportate le formule di due composti particolarmente significativi.



4,4' diidrossi difenilsolfone condensato con formaldeide e acido  $\beta$ -naftolsolfonico



derivato dell'etere difenilico solfonato e condensato con formaldeide

Questi prodotti manifestano uno scarso effetto conciante e quindi non vanno ad intaccare in alcun modo il fiore, trovano utilizzo nella neutralizzazione (precedendo l'aggiunta di formiato e bicarbonato) o come ausiliari veri e propri aggiunti venti minuti prima del colorante.

### Non ionici

Sono dei tensioattivi non ionici che non influenzano direttamente il processo di tintura, chimicamente sono dei derivati dell'ossido di etilene, di propilene o di stirene. La loro struttura non gli permette alcun tipo di interazione col cuoio, per questo motivo non esiste competitività tra il colorante e la specie introdotta. La loro funzione è quella di aumentare la dispersibilità del colorante in acqua e, nei confronti del cuoio, agiscono come imbibenti. L'uso di ausiliari non ionici è per questo diffuso soprattutto nel caso di tinture su substrati ai quali non sia stato perfettamente asportato il grasso.

Il numero di moli di ossido di etilene (o altro ossido utilizzato) può variare nell'intervallo da 3 a 30. I composti con  $n$  (numero di moli di ossido etilene) basso sono degli imbibenti, mentre con valori di  $n$  alti si ottengono degli emulsionanti.

L'uniformità della tintura e l'intensità di colore ottenuta sono strettamente dipendenti dal valore

di  $n$  dell'ausiliario utilizzato, ad esempio con un tensioattivo con  $n=30$  si otterrà una diminuzione dell'intensità di tinta del 50% (rispetto al non utilizzo) ma un massimo effetto sull'uniformità di tinta. Per questa loro peculiarità si rende necessario testare delle diverse miscele di tensioattivi a  $n$  diversi in modo da trovare il compromesso ideale tra uniformità e intensità di tinta. Questi composti sono comunque particolarmente sensibili a tutti i prodotti contenenti gruppi fenolici, tannini sintetici o vegetali aggiunti nel medesimo bagno sono in grado di precipitarli e quindi è necessario verificarne l'eventuale incompatibilità.

### Cationici

Per la loro carica non possono mai essere accoppiati a coloranti acidi, i due formerebbero insieme un composto di elevate dimensioni che precipita e risulta essere inattivo. Questa loro caratteristica viene comunque sfruttata facendo seguire alla tintura l'aggiunta dell'ausiliario cationico (in questo caso sono noti anche col nome di invertitori di carica) con l'effetto di aumentare notevolmente l'intensità di tinta. Altro impiego di questi prodotti è nella tintura di cuoi riconciati al vegetale per i quali la carica del tannino vegetale non permettere la fissazione di elevate quantità di colorante anionico. In questa specifica applicazione si procederà preventivamente all'utilizzo dell'ausiliario al quale, dopo un opportuno cambio di bagno, sarà fatta seguire la tintura.

Se nella ricettazione si prevede l'uso di coloranti basici, l'effetto che gli ausiliari cationici hanno nei confronti di questa classe è il medesimo che gli ausiliari anionici hanno nei riguardi dei coloranti acidi. Chimicamente si tratta di sali d'ammonio quaternari di ammine alifatiche, dove almeno un gruppo alchilico è di tipo grasso (ad esempio cetiltrimetilammonio cloruro).

Trovano impiego nella realizzazione di tinture intense e brillanti con mano grassa.

L'uso degli ausiliari cationici va sempre fatto ponendo attenzione alle altre specie presenti, infatti sono in grado di far precipitare qualunque specie anionica. L'uso di prodotti anionici è consentito solo nel caso in cui sia fatto in un bagno diverso e si sia provveduto ad un accurato lavaggio.

Si deve operare sempre a bassa temperatura visto che riscaldando si favorisce la formazione di aggregati con i coloranti.

### Altri ausiliari

Di questa categoria fanno parte quei composti che non hanno un effetto diretto sulla tintura. Si tratta ad esempio di mascheranti per calcio e magnesio introdotti al fine di evitare la formazione di lacche. Il loro unico effetto è questo e non influiscono sulla distribuzione del colorante.

I composti più utilizzati a questo scopo sono EDTA e l'acido salicilico.



## INGRASSO

### SCOPO

- conferire adeguata morbidezza al prodotto finito;
- conferire cedevolezza ai cuoi per guanteria;
- conservare i cuoi da suola dalla ossidazione che comporterebbe un eccessivo scurimento;
- regolare lo scambio d'acqua del cuoio (caratteristica determinante per i cuoi conciati al cromo per i quali si deve intervenire per migliorarne la bagnabilità);
- migliorare l'effetto scrivente su velours e nubuk;
- conferire l'effetto pool-up;
- migliorare le caratteristiche del cuoio come la resistenza allo strappo;

### MECCANISMO

La fissazione dell'ingrasso può essere attribuita al deposito fisico dell'ingrassante sulle fibre e all'interazione chimica tra ingrassante e il cuoio.

Questi due fenomeni avvengono simultaneamente, l'entità dell'uno e dell'altro dipende strettamente dal tipo ingrassante e dalle condizioni di utilizzo.

Alcuni degli scopi sopra citati non hanno carattere generale, ma si riferiscono solo a determinati articoli e possono essere raggiunti solo grazie all'utilizzo di particolari tipi di ingrassanti, esistono infatti prodotti specifici da utilizzare per migliorare ad esempio l'effetto scrivente o lo scambio d'acqua.

Per quanto riguarda l'ingrassaggio dei cuoi da suola è importante che il prodotto formi una guaina continua in modo da isolare la superficie del cuoio dal contatto con l'aria.

L'effetto comune a tutti gli ingrassi è quello di ammorbidire il cuoio e contemporaneamente di aumentare la resistenza allo strappo, peggiorando al contempo quella a trazione. Entrambe gli effetti sulle proprietà meccaniche sono da attribuire alla possibilità, delle fibre dopo l'ingrasso di scivolare le une sulle altre assumendo sotto sollecitazione una disposizione più adeguata a contrastare la forza impressa.

### CLASSIFICAZIONE DELLE SOSTANZE INGRASSANTI

Gli ingrassi vengono suddivisi a seconda che siano di derivazione naturale o sintetica.

Tra i **grassi naturali** è possibile operare una ulteriore divisione in grassi estratti da vegetali e grassi ottenuti da animali. Gli **oli sintetici** invece hanno numerose sottoclassi a seconda della loro costituzione chimica.

Un altro gruppo di rilevante importanza comprende gli **oli naturali modificati**, cioè oli di derivazione naturale sottoposti a particolari reazioni che li rendono a questo punto parte dei sintetici.

### GRASSI NATURALI

I grassi sono sostanze che derivano dalla esterificazione della glicerina con un acido grasso.

La formula generale è:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OOC-R} \\ | \\ \text{CH-OOC-R}' \\ | \\ \text{CH}_2\text{-OOC-R}'' \end{array}$$

dove gli R rappresentano una catena di atomi di carbonio satura o insatura che, per la definizione di acido grasso, può variare tra 11 e 19 (assumendo tutti i numeri dispari).

Gli acidi grassi più diffusi in natura sono:

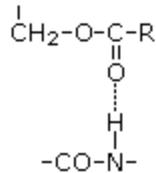
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  A. laurico  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$  A. miristico  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  A. palmitico  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  A. stearico  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$  A. arachidico  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  A. oleico  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$  A. linoleico  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$  A. linolenico

Gli acidi grassi saturi sono solidi a temperatura ambiente, gli acidi grassi insaturi sono invece liquidi a temperatura ambiente e il loro punto di fusione diminuisce all'aumentare del numero di doppi legami.

Questa caratteristica degli acidi grassi si manifesta anche negli esteri per i quali se le catene idrocarburiche componenti il trigliceride sono prevalentemente sature avremo certamente un solido. Esteri a maggior numero di doppi legami (a parità di lunghezza delle catene) hanno punti di fusione progressivamente decrescenti.

Risulta quindi comprensibile come la tristearina sia un solido mentre la trioleina sia un liquido, per casi intermedi si deve considerare il rapporto dei doppi legami.

I grassi sono in grado di legarsi al collagene mediante dei ponti a idrogeno tra il gruppo carbossilico esterificato dell'estere e il gruppo peptidico.



Nell'eventualità che siano presenti anche dei doppi legami è possibile che avvenga una reazione di fissazione con meccanismo del tutto simile a quello già analizzato per la concia all'olio.

L'entità delle due interazioni dipende dalla struttura del grasso, ma in generale si può affermare che se il grasso si fissa con soli legami idrogeno è estraibile con solvente, mentre se è sensibile anche la formazione di legami covalenti come nella concia all'olio il grasso risulta essere estraibile con solventi.

I prodotti naturali di derivazione animale più utilizzati sono: olio di piede di bue (raffinato a  $-10^{\circ}\text{C}$ , è un trigliceride dove l'acido predominante è l'oleico ma sono presenti in misura minore anche palmitico e lo stearico), sego animale (o lardo, sono trigliceridi di acido palmitico e stearico che sono solidi a temperatura ambiente), olio di foca, olio di balena, olio di capodoglio (o spermaceti), olio di merluzzo, olio di pesce.

Tutti gli oli di pesce contengono un discreto numero di insaturazioni, l'olio di spermaceti contiene inoltre una quantità apprezzabile di cere (estere di alcool grasso e di un acido grasso).

Tra gli oli di derivazione vegetale si ricordano: olio di cocco, lecitina di soia, olio di jojoba. Tutti hanno impieghi specifici ma in generale si utilizza una miscela composta da oli di semi vari alla quale viene aggiunto il prodotto che si desidera utilizzare.

In passato rivestivano una certa importanza anche il giallo d'uovo (caratterizzato dalla presenza di fosfolipidi) e la lanolina (contenente alcoli grassi e modesta quantità di cere).

## OLI SINTETICI

Sono oli minerali, intendendo con questo termine un insieme molto vasto composto da grassi ricostituiti, esterificati, paraffine modificate, derivati siliconici e alchilfosfati.

Le paraffine provengono dall'industria petrolchimica (sono prevalentemente idrocarburi alifatici con viscosità compresa tra 2 e 5° Engler) oppure possono essere prodotti residui (noti anche come code di distillazione) della preparazione del dodecilbenzene, in questo caso vengono chiamati alchilati.

Gli idrocarburi semplici presentano scarso effetto ingrassante e quindi non vengono utilizzati nella preparazione di un prodotto specifico, rappresentano prevalentemente dei prodotti secondari contenuti nella maggioranza delle formulazioni ingrassanti. Hanno scarsa affinità col cuoio e per questo non riescono ad instaurare delle interazioni tali da permetterne una fissazione permanente, sono infatti estraibili con solventi.

Gli oli sintetici sono tutti ottimi solventi di grassi solidi e acidi grassi anche a temperatura ambiente, le miscele ottenute sono degli eutettici a basso punto di fusione che non permettono, nei casi di repus di grasso, che si noti la patina biancastra dovuta alla cristallizzazione dei grassi in superficie.

### Derivati clorurati o clorosolfoclorurati

Sia gli uni che gli altri sono composti in grado di fissarsi al collagene mediante legami covalenti del tutto uguali a quelli visti nella concia ai solfocloruri.

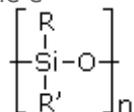
Si tratta comunque di prodotti utilizzati nei casi in cui è richiesta bassa estraibilità. Gli articoli più tipici che devono essere ingrassati con prodotti clorurati sono quelli destinati alla verniciatura. La vernice viene applicata sempre in solvente e, se il grasso utilizzato è estraibile con solventi, durante l'essiccamento si potrebbe assistere a fenomeni di iridescenza.

I difetti tipici dei prodotti clorurati e clorosolfoclorurati sono la limitata capacità di ingrassare e l'ottenimento di una mano particolarmente secca.

Anche l'influenza sulla resistenza allo strappo non subisce sensibili aumenti usando questi prodotti, esiste comunque una frazione costituita da olio minerale semplice, utilizzato come solvente, e che contribuisce quindi a diminuire il fenomeno del repus.

### Siliconi

Si tratta di polimeri a struttura uguale a quella dei polieteri, con la differenza che invece degli atomi di carbonio la catena è una sequenza di atomi di silicio. Vengono denominati polisilossani o più semplicemente siliconi e la loro formula generale è



dove n può variare da qualche unità a qualche centinaio.

Con dei P.M. limitati si ottengono dei prodotti plastificanti, nel caso invece dell'uso come ingrassanti il P.M. deve essere di qualche migliaio in modo da aumentare la viscosità, se il P.M. raggiunge valori troppo elevati si ottengono le resine siliconiche.

Una delle caratteristiche più importanti dell'olio è l'elevato range di temperature per le quali le caratteristiche possono essere ritenute costanti: indicativamente questo intervallo è compreso tra  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $+100^{\circ}\text{C}$ .

Per essere utilizzati come ingrassanti il gruppo R non deve essere un semplice metile o comunque un radicale alchilico di modeste dimensioni, lateralmente alla catena possono essere inseriti invece dei radicali contenenti dei gruppi amminici o dei gruppi carbossilici permettendo così la fissazione al cuoio che può venire ben gestita intervenendo sul pH. Altro metodo per fissare il prodotto al collagene è il trattamento con aldeidi, riproducendo in questo modo il meccanismo di concia all'aldeide, o la riconcia con cromo o alluminio permettendo la fissazione.

Il meccanismo di fissazione, che come si è visto viene scelto a seconda del tipo di gruppi laterali presenti, è fondamentale per permettere la non estraibilità con solventi, i siliconi semplici non hanno possibilità di legarsi stabilmente al collagene e tendono a migrare coi solventi.

I siliconi vengono impiegati prevalentemente nella produzione di cuoi impermeabilizzati. Si tratta di una impermeabilizzazione totale della sezione e non di un effetto superficiale che scomparendo lascia scoperte le sezioni sottostanti idrofile; l'effetto ottenuto è perciò molto apprezzato ma dato l'alto costo del prodotto ingrassante si utilizza solo in particolari casi.

### Polieteri

Hanno una struttura tipo  $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n-$  in cui il P.M. varia da 400 a 600.

Non costituiscono dei prodotti ingrassanti ma piuttosto degli ausiliari di ingrasso, si tratta infatti di resine igroscopiche che sono in grado di mantenere nel cuoio una certa umidità anche dopo l'asciugaggio.

L'aumento del quantitativo d'acqua, a parità di prodotto ingrassante utilizzato, migliora la morbidezza.

Questi composti sono stati introdotti in sostituzione ad altre sostanze igroscopiche oggi abbandonate come il glucosio (prodotto troppo caro e che rappresenta un substrato ideale per lo sviluppo di muffe) e il dipropilenglicole (abbandonato per l'introduzione di normative che limitano il contenuto di DPG nel cuoio).

### Derivati fluorurati

Sono idrocarburi nei quali agli atomi di idrogeno sono stati completamente o parzialmente sostituiti atomi di fluoro; se la sostituzione è stata totale i composti ottenuti vengono più precisamente indicati col nome di perfluorurati.

I fluorurati non sono degli ingrassanti ma degli impermeabilizzanti (lo Scotchgard ad esempio fa parte di questa classe).

L'applicazione può essere fatta sia in botte, ma più convenientemente a spruzzo (in soluzione di solvente) in modo da limitare la quantità di prodotto consumata visto l'elevato costo.

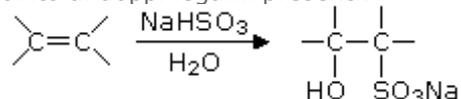
### Oli naturali modificati

Questa classe comprende gli oli più diffusi dato che non permettono di svolgere nessun compito particolare, ma possono essere adatti alla maggior parte delle lavorazioni.

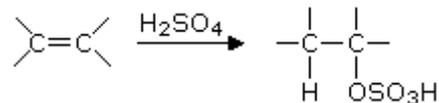
Possono essere suddivisi a seconda della reazione alla quale sono stati sottoposti in due classi, ovvero solfatati e solfitati.

**Solfitati:** derivano dalla reazione dell'olio grezzo con bisolfito di sodio, per questo motivo vengono definiti solfitati nella classificazione commerciale, ma chimicamente il prodotto ottenuto è un solfonato.

La reazione è una addizione di bisolfito ai doppi legami presenti:



**Solfonati:** sono oli ottenuti dalla reazione dell'olio grezzo con acido solforico. Anche per questa classe esiste una discordanza tra la nomenclatura commerciale e quella chimica, l'addizione di acido solforico ai doppi legami presenti porta alla formazione di un composto chimicamente definito solfatato. La reazione sprigiona una elevata quantità di calore per cui potrebbe essere necessario intervenire per non provocare una combustione dell'olio.



I solfitati sono più resistenti a pH molto bassi, non contenendo legami del tipo  $-\text{C}-\text{O}-\text{S}-$  che possono essere idrolizzati in condizioni di particolare acidità. Questa caratteristica è fondamentale perché il mantenimento della parte idrofila della molecola permette di mantenere l'emulsione stabile e quindi si ha la possibilità di ingrassare più a fondo; la scomparsa della parte emulsionante provoca l'immediata precipitazione del grasso sulla fibra.

Note le diversità tra gli oli solfitati e quelli solfonati è possibile decidere che tipo di prodotti utilizzare nella lavorazione; generalizzando si può dire che i solfitati sono più adatti nell'ingrasso di cuoi destinati ad arredamento o abbigliamento perché sono in grado di penetrare in sezione ingrassando tutta la fibra, mentre nella produzione di calzatura si possono usare anche oli solfonati, che svolgono un'azione più

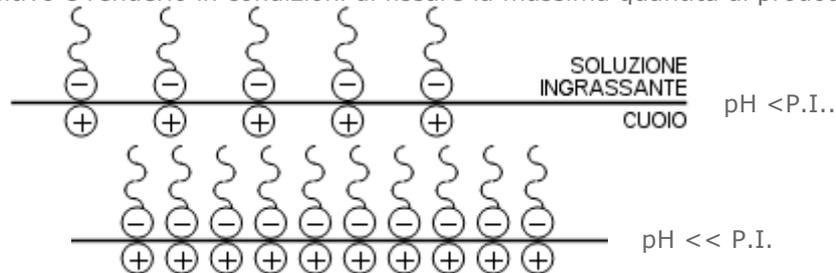
superficiale ma comunque sufficiente per questo articolo.

L'effetto delle due emulsioni (solfonate e solfitate) può essere ottenuto sia utilizzando un olio già trattato, che due componenti separati cioè l'olio puro e il tensioattivo. Questa seconda soluzione è più impegnativa dal punto di vista applicativo ma garantisce una maggiore costanza.

### FORMULAZIONE PRATICA DELLA LAVORAZIONE

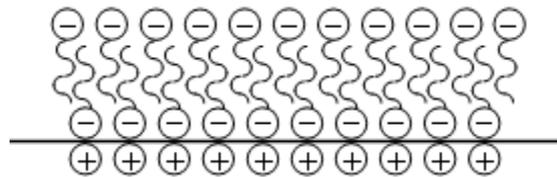
Le caratteristiche del prodotto scelto sono certamente molto importanti ma è altrettanto importante la preparazione del cuoio alla lavorazione. Si tratta di stabilire la carica del cuoio in funzione del tipo di ingrasso utilizzato.

Se, ad esempio, si decide di utilizzare un ingrassante a carattere anionico, per permettere la sua fissazione sarà necessario lavorare al di sotto del P.I. in maniera da conferire al cuoio un carattere marcatamente positivo e renderlo in condizioni di fissare la massima quantità di prodotto anionico.



Se il pH del bagno è uguale a P.I. si ha la semplice penetrazione del prodotto senza avere la fissazione. Anche lavorando a pH superiori al P.I. non si ottiene fissazione ma, al limite, neanche l'assorbimento, visto che le due specie hanno la stessa carica e sono soggette quindi ad una forza di repulsione elettrostatica.

La gestione del pH non rappresenta l'unico indice di buona riuscita del processo, anche se si addiziona il prodotto al di sotto del P.I. il cuoio è in grado di fissare al massimo una certa quantità di ingrasso, se si supera questo valore si assisterà ad una disposizione delle molecole di grasso come in figura, dove si può ben notare come la superficie sia anionica e l'effetto impermeabilizzante, tipico di tutti gli ingrassi, sia così nullo.



Oltre al pH è bene controllare anche la temperatura e il rapporto bagno al fine di migliorare il risultato dell'ingrasso.

Ad un aumento di temperatura corrisponde un aumento dell'affinità tra fibre e ingrasso, con la conseguente deposizione sulle sole aree superficiali, viceversa alle basse temperature sarà favorita la penetrazione del prodotto e la sua dispersione in tutta la sezione.

Lavorando con bagni molto lunghi si aumenta la resa superficiale mentre i processi a bagno corto sono da preferire nei casi in cui si voglia accentuare l'aumento nello spessore piuttosto dell'azione sulla superficie. Note queste relazioni si deve anche considerare come, in molte ricette, sia previsto di tingere e ingrassare nello stesso bagno.

L'esaurimento dell'ingrasso deve comunque essere buono poiché gli oli comportano un notevole aumento del COD e quindi del costo di depurazione.