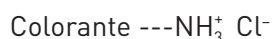


Meccanismi di reazione colorante-fibra

1. Coloranti cationici (o basici)

I coloranti basici possiedono **gruppi auxocromi basici**, come **-NH₂**. Vengono anche detti cationici, a causa della carica positiva che si genera sull'azoto quando viene accettato uno ione H⁺.

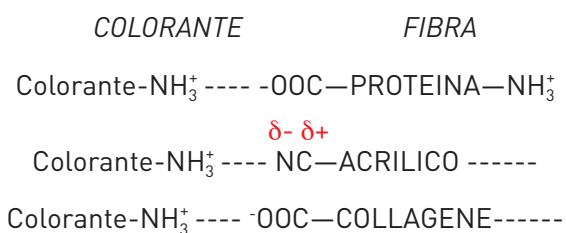
I coloranti facenti parte di questa classe si presentano come sali solubili, generalmente cloruri, nella forma protonata:



Il gruppo -NH₃⁺ è in grado di stabilire legami ionici con i gruppi -COO⁻ presenti sulle estremità C-terminali delle proteine e sugli amminoacidi a carattere acido (non sempre con successo), e interazioni ione-dipolo con i gruppi -C≡N: (che vedono l'azoto polarizzato negativamente) presenti sulle fibre acriliche contenenti elevate percentuali di acrilonitrile. Questa classe di coloranti è anche applicata su cuoio conciato al vegetale, al cui interno i gruppi -COOH del collagene sono in buona parte liberi, per cui possono essere messi a reagire con i coloranti basici.

Dopo tintura, il cuoio viene avviato a riconcia.

Le interazioni colorante-fibra o colorante-collagene possono essere così schematizzate:



Queste interazioni consentono l'iniziale assorbimento del colorante sulla superficie della fibra. L'ultima fase del processo prevede la fissazione del colorante sulla fibra per mezzo di idonei reagenti.

In questa classe di coloranti rientra l'arancio di acridina.

2. Coloranti anionici (o acidi)

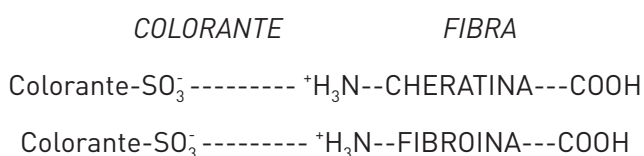
I **coloranti acidi** contengono **gruppi auxocromi acidi -COOH e -SO₃H**, in forma deprotonata e solubile in acqua, come -COO⁻ ed -SO₃⁻. Vengono applicati in ambiente acido su lana, seta e poliammide. Normalmente, le estremità terminali delle catene proteiche sono entrambe cariche:

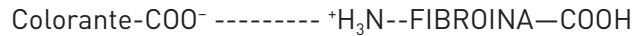
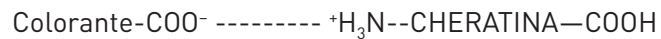


In ambiente acido, invece, il gruppo -COO⁻ acquista H⁺; pertanto nella proteina il gruppo carbossilico torna -COOH, mentre i gruppi amminici, sia terminali sia presenti sulle catene laterali di alcuni amminoacidi basici, sono protonati e carichi positivamente:

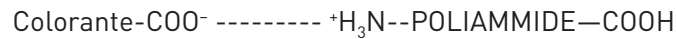
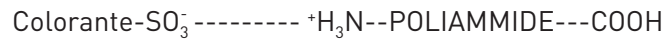


Tra la proteina caricata positivamente e il colorante carico negativamente si stabiliscono dei **legami ionici**.



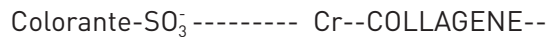
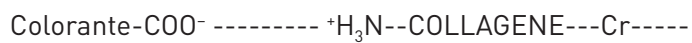
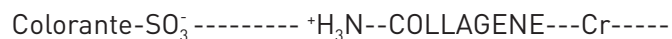


Nel caso della poliammide l'estremità N-terminale è protonata e carica positivamente:



Questi coloranti sono utilizzati anche su cuoio conciato al cromo, all'interno del quale i gruppi carbossilici sono in gran parte legati con l'agente di concia.

I gruppi amminici sono invece liberi, pertanto è possibile stabilire legami ionici con questi ultimi. Tali legami possono stabilirsi anche con il cromo stesso, anziché con il collagene.



Come nel caso del sapone, è importante che la tintura avvenga in acqua non dura, per evitare la precipitazione del colorante anionico come sale insolubile di calcio o magnesio. Il trattamento post-tintura della lana con specifici fissatori favorisce la precipitazione del colorante sulla fibra. Derivati di fenolsolfonati sono efficaci sulla poliammide; derivati del poliammonio sulle fibre cellulosiche (anche se sono poco usati su questo tipo di fibra). È consigliabile dopo la tintura sottoporre la fibra a ripetuti lavaggi a freddo per migliorare la solidità del colorante. Questi coloranti consentono di ottenere ogni tipo di tonalità. L'Arancio II costituisce un esempio di colorante acido.

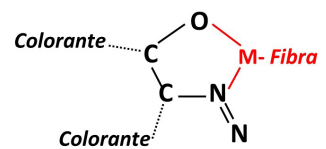
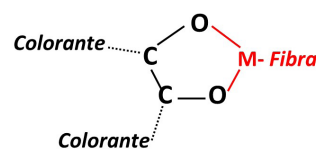
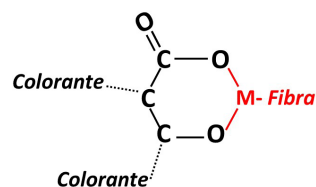
3. Coloranti a mordente- Coloranti pre-metallizzati

Se il colorante non possiede caratteristiche affini a quelle della fibra, è necessario avvalersi di una terza sostanza che faccia da "ponte" tra i due reagenti, attraverso un processo detto **mordenzatura**. Esso consiste nell'immersione della fibra, preferibilmente di natura proteica o contenente gruppi con doppietti elettronici, in una soluzione contenente uno ione metallico M^{n+} , con orbitali *d* disponibili, oppure molecole organiche come i tannini. La fibra instaura legami di coordinazione (dativi) con il metallo, creando un complesso metallo-fibra.



Successivamente, la fibra così trattata viene immersa nel bagno di tintura. Il colorante può così legarsi al metallo già legato alla fibra, anche esso attraverso legami dativi. Per poter fungere da **mordente**, esso deve però contenere due gruppi con doppietti non condivisi, su carboni molto vicini tra loro, quelli che, effettivamente, fungeranno da "mordente". Il metallo, possedendo più di un orbitale vuoto, può legare i gruppi elettron-donatori presenti sul colorante, sempre attraverso legami dativi. In questo modo il metallo è legato sia alla fibra sia al colorante, facendo da "ponte". Il complesso risultante è stabile e quindi il colorante resta intrappolato nella fibra.

Esempi di interazioni colorante-fibra nel processo di mordenzatura.



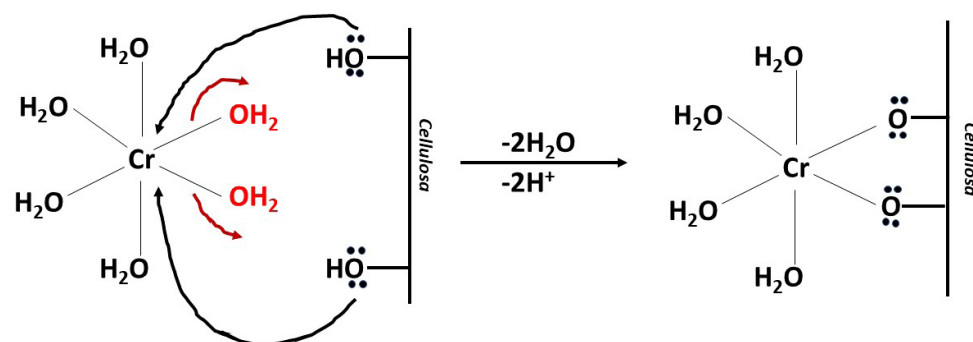
È possibile che il processo preveda o una mordenzatura contemporanea alla tintura, o che essa avvenga successivamente alla tintura, nel caso in cui il colorante sia già piuttosto affine alla fibra, ma poco solido. Può anche verificarsi che il colorante attecchisca ugualmente alla fibra anche senza mordenzatura, ma molto meno stabilmente, con inevitabili conseguenze sulla solidità del colore.

L'impiego di un agente mordenzante invece che un altro può comportare il manifestarsi di colorazioni e affinità con fibre del tutto differenti. Il metallo maggiormente impiegato è il cromo (molto dannoso), seguito da nichel, cobalto e ferro e dall'**allume di potassio** $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$. Particolarmente solidi, producono tonalità scure e poco brillanti.

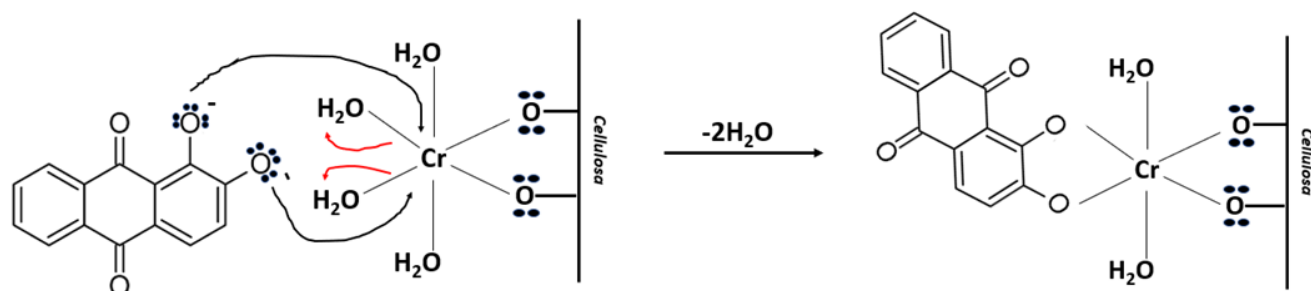
Attualmente le tipologie di coloranti che necessitano mordenzatura al cromo costituiscono la categoria meno impiegata in campo tintoriale a causa dell'elevato impatto ambientale provocato.

Talvolta, anziché impiegare sostanze di origine inorganica, si fa uso di sostanze vegetali come i **tannini**, che conferiscono al colore particolari tonalità.

La robbia, e in generale i derivati dell'alizarina, è un esempio di colorante a mordente di origine vegetale. La fase della mordenzatura è particolarmente utile nel caso delle **fibre cellulosiche**, che possedendo solo gruppi -OH al loro interno non reagirebbero facilmente con svariate classi di coloranti. Per questo tipo di fibre, la mordenzatura con cromo, o meglio ancora con tannini, consente al colorante di fissarsi efficacemente.

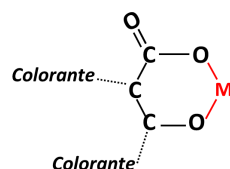


◀ Meccanismo di mordenzatura del cotone e di tintura con alizarina: due gruppi -OH della cellulosa del cotone attaccano il centro metallico, favorendo l'eliminazione di due molecole di acqua dal complesso esaacquocromo e creando un ponte tra colorante e fibra tessile.



Se invece il colorante contiene già il metallo all'interno della molecola (**coloranti pre-metallizzati**), esso possiede carica positiva, orbitali disponibili e quindi capacità di accettare legami di coordinazione. Se ogni molecola di metallo è legata ad **una** sola molecola di colorante, i coloranti sono detti **1:1**; se invece al metallo sono legate **due** molecole di colorante, i coloranti sono detti **1:2**.

▲ I due gruppi presenti sull'alizarina riescono a spostare due molecole di acqua dal complesso tetraacquocromo-cellulosa. Si crea così il ponte colorante-fibra.

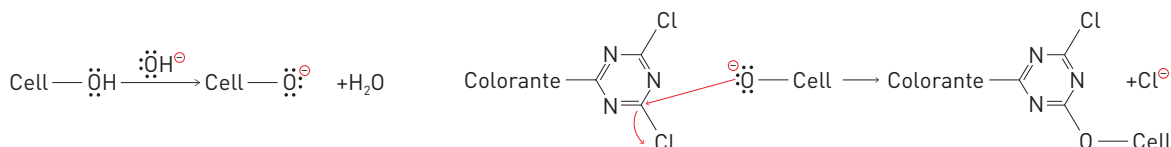


◀ Esempio di colorante premetallizzato 1:1.

5. Coloranti reattivi

La classe dei coloranti reattivi comprende quelle sostanze in grado di legarsi alle fibre irreversibilmente mediante legami covalenti.

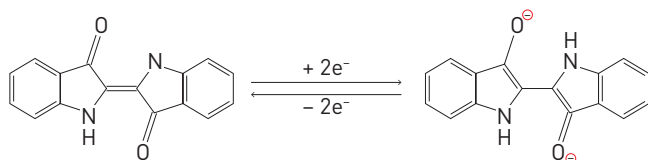
All'interno di questi composti sono presenti gruppi, come per esempio -Cl, in grado di essere sostituiti dai gruppi -OH della cellulosa, o dai gruppi -NH₂ presenti, per esempio, nelle fibre di natura proteica. Si genera così un legame covalente che fa da vero e proprio ponte tra la fibra e il colorante. Un possibile schema di reazione tra colorante e fibra cellulosica è il seguente:



Fibre contenenti residui cellulosici, naturali e artificiali, e amminoacidici, con gruppi -OH ed NH₂ liberi, sono particolarmente affini a questa classe di coloranti. La gamma cromatica ottenuta è vastissima, la solidità buona. Il processo di tintura può avvenire a caldo o a freddo, a seconda della situazione, in ambiente basico o in alcuni casi neutro. A fine tintura si procede con un trattamento di **saponatura** e successivamente con un fissatore cationico a freddo per una ulteriore fissazione del colorante.

6. Coloranti al tino, coloranti al tino solubili e coloranti allo zolfo

Questa classe di coloranti deve il proprio nome al recipiente in cui anticamente avveniva il bagno di tintura. Se il colorante è un pigmento insolubile in acqua, va reso solubile per favorirne l'assorbimento e la diffusione nella fibra, per poi essere trasformato nuovamente in un composto insolubile intrappolato nella fibra.



Per questa ragione, il colorante viene fatto reagire con una sostanza riducente in ambiente basico, diventando incolore e solubile (forma leuco). Esso viene assorbito dalla fibra e vi diffonde. L'affinità è particolarmente elevata per le fibre cellulosiche e proteiche.

Il tessuto viene estratto dal bagno di tintura che ha un colore giallo-verde molto tenue. Viene strizzato, riossidato per esposizione all'aria e già dopo qualche istante si osserva che il colore diventa indaco. La forma leuco diventa così nuovamente un composto insolubile e colorato, ma stavolta fissato sulla fibra. Il pH basico di lavoro impedisce la loro applicazione sulle fibre proteiche che verrebbero danneggiate. I trattamenti post-tintura contribuiscono alla rimozione dell'eccesso di colorante e ad ottimizzare il processo di formazione della forma colorata. A questo scopo, ci si avvale di specifici fissatori, di sostanze ossidanti e di lavaggio in acqua calda saponata. L'indaco è un esempio di coloranti al tino.

Se invece il colorante è solubile in acqua, può colorare direttamente la fibra (**coloranti al tino solubili**). In questo caso la forma leuco è sotto forma di un estere. Essa, una volta penetrata all'interno della fibra, viene trattata con acido solforico per idrolizzare il legame estereo, e poi ossidata, a dare la forma colorata, insolu-

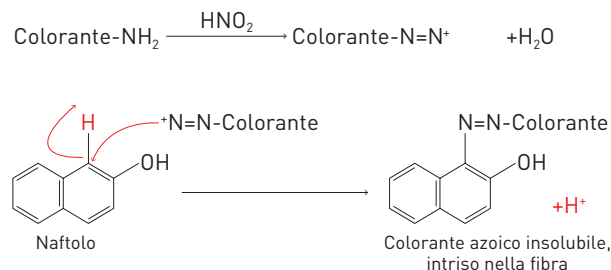
bile e fissata sulla fibra mediante ossidazione, neutralizzazione del pH del bagno e lavaggio con acqua saponata ad alta temperatura.

Una classe particolare di coloranti al tino è quella dei più economici **coloranti allo zolfo**, composti organici caratterizzati da elevato peso molecolare, ma poco utilizzati, dal momento che consentono di ottenere una gamma cromatica alquanto limitata. In genere vengono impiegati soprattutto per tingere le fibre ed il cuoio di nero. Anche in questo caso, il colorante viene trasformato nella forma leuco solubile, in grado di diffondere nella fibra, e poi ossidato a dare la forma insolubile e intrappolata nella fibra. A fine processo, il sistema viene raffreddato, il materiale tinto ossidato e lavato a freddo in acqua saponata.

7. Coloranti a sviluppo

I coloranti a sviluppo sono il risultato della reazione tra due sostanze non colorate che si fa avvenire sulla fibra stessa, a darne un colorante azoico in grado di assorbire nel visibile.

Le proprietà coloranti della sostanza prodotta sono visibili solo se viene messa a reagire con una seconda molecola, che consente di generare un colorante azoico. Essendo esso insolubile, la reazione viene fatta avvenire direttamente sulla fibra. In particolare, se il colorante possiede gruppi $-NH_2$ legati a carboni aromatici, questi vengono sostituiti dal gruppo azo $-N=N^+$ tramite reazione con acido nitroso a $0\text{ }^\circ\text{C}$ circa (**diazotazione**). Questa molecola è in grado di legarsi ad un altro composto aromatico come il naftolo, contenente un gruppo attivante come $-OH$, portando alla formazione di una specie colorata e insolubile (**copulazione**):



I coloranti a sviluppo non agiscono a caldo, a causa della termolabilità degli azocomposti. A fine tintura si procede con ripetuti risciacqui in acqua fredda e poi in acqua saponata. Questa classe di coloranti è molto utilizzata per tingere il cotone e per i tessuti con disegni stampati, facendo in modo che si colorino soltanto in specifiche zone.

8. Coloranti dispersi

Mentre le fibre naturali e in parte anche quelle artificiali sono relativamente semplici da tingere grazie al carattere polare delle cellulose e di molti amminoacidi contenuti nelle proteine, la scarsa reattività delle fibre sintetiche e il loro elevato grado di cristallinità costituiscono una barriera insormontabile nei confronti di quasi tutte le altre classi di coloranti. I coloranti dispersi hanno invece la caratteristica di non essere solubili in acqua: per questa ragione, la quantità di colorante disciolto è molto ridotta, mentre è considerevole quella di colorante non disciolto. Trattandosi di piccole molecole, possono diffondere all'interno della fibra, instaurando forze di dispersione. Questa progressiva migrazione del colorante sulla fibra fa sì che ulteriore colorante non disciolto passi in soluzione, con conseguente esaurimento del colorante all'interno del bagno dopo un certo tempo. Il processo è favorito dalla presenza di una serie di ausiliari, quali agenti disperdenti, fissatori, carriers, e talvolta è necessario operare ad alta pressione. Talvolta sono utilizzati al momento dell'estrusione della fibra, dal momento che in questa fase essa è

molto ricettiva nei confronti della penetrazione del colorante. I coloranti dispersi instaurano deboli interazioni con le fibre, ma molto numerose. A fine tintura è consigliabile un ripetuto lavaggio a freddo per migliorare l'efficacia del processo. Oltre che alla maggior parte delle fibre sintetiche, questa classe di coloranti è destinata anche alla tintura dell'acetato, fibra difficilmente tingibile per mezzo di altri coloranti per via delle sue caratteristiche chimico-fisiche.

Nella seguente tabella sono riportate le affinità delle varie classi di coloranti (classificati anche secondo la propria struttura chimica) con le principali fibre.

Tale classificazione è ben lontana dall'essere rigorosa: non è detto che un colorante facente parte di una classe non possa tingere fibre apparentemente non affini. In generale, i criteri per la selezione di un colorante da applicare su una fibra prevedono una preliminare valutazione della struttura chimica del colorante e della fibra da tingere. È necessario, però, essere anche a conoscenza del campo di utilizzo della fibra colorata, per poter prevedere a quali sollecitazioni sarà sottoposta (luce, stress termico, sfregamento, frequenti lavaggi, ecc.), e delle condizioni chimico-fisiche del bagno di tintura. Normalmente, ad ogni colorante di sintesi viene abbinata la sua scheda tecnica, che illustra le sue proprietà chimico-fisiche e il tipo di fibre con cui mostra reale affinità. La **stampa può essere applicata con successo su tutte le fibre.**

9. Processi di tintura su fibre miste

La tintura di fibre miste può avvenire in momenti diversi della filiera tessile.

In alternativa, la fibra già mischiata può essere tinta impiegando:

- **classi di coloranti diverse**, ciascuna affine ad un tipo di fibra e in grado di emettere lo stesso colore (tono su tono);
- **due classi di coloranti diversi** servendosi di colori diversi (tonalità di contrasto);
- **colorando selettivamente solo una delle fibre** della mischia (tintura con riserva);
- **colorando il misto fibra con la stessa classe di coloranti** ottenendo colori a intensità diversa su ogni fibra (tintura a toni differenziati)

COLORANTI E PIGMENTI												
CLASSIFICAZIONE CHIMICA	IDROSOLUBILI						NON IDROSOLUBILI SOLUBILI NEI SOLV. ORGANICI					PIGMENTI (POCO SOLUBILI NEI SOLV. ORGANICI)
	BASICI (CATIONICI)	ANIONICI					DISPERSI	A MORDENTE	AL TINO	ALLO ZOLFO	A SVILUPPO	
		ACIDI	METALLIZZATI	DIRETTI	REATTIVI	AL TINO SOLUBILI						
NITROSO		X	X									X
NITRO		X					X					X
AZOICI	X	%	%	%	%		%	X				%
CAROTENOIDI												
TRIFENILMETANO	%	%	X					X				X
XANTENICI	X	X	X					X				X
ACRIDINICI	X											X
CHINOLINICI	X	X										X
AZINICI	X	X										
ALLO ZOLFO							%					%
ANTRACHINONI	X	%	%		%	%		%	%	%		%
INDIGOIDI		X				%				%		%
FTALOCIANICI		X		%	%						X	
CURCUMINOIDI				X								
XANTINE				X								

%= particolarmente importanti

AFFINITA' CON FIBRE O CUOIO * toni chiari e molto tenui												
	Bas	ac	Met	Dir	Reat	Tin	S	Disp	Mord	Tin	S	sv
LANA, SETA		X	X	Xseta	X	X			X			
COTONE, LINO				X	X	X	X		X	X	X	X
CANAPA, JUTA (aspetto Corbani)	X			X	X	X	X		X	X	X	X
VISCOSA					X	X	X			X	X	X
ESTERI DELLA CELLULOSA								X				
POLIAMMIDE		X	X		X			X				
POLIESTERE								X				
POLIETILENE								X				
PVC								X				
POLIPROPILENE								X				
ELASTAN		X	X					X				
ACRILICO	X							X				
CUOIO	X	X					X					
PELLICCIA		X										

Pigmenti PER STAMPA