

**La chimica
dei coloranti tessili naturali**

Un mondo a colori

di Nicoletta Faraone

Nella nostra quotidianità ogni oggetto viene identificato e riconosciuto anche grazie alla sua caratteristica colorazione; quest'ultima non è una proprietà intrinseca delle cose ma il risultato di complessi processi fisici e chimici che coinvolgono il nostro occhio e la luce.

La chimica ha un ruolo fondamentale, determina le molteplici varietà cromatiche dei materiali e dei composti. Ne sono un esempio le tante sostanze naturali che già dall'antichità venivano usate, tra l'altro, per la fabbricazione di tessuti, alimenti, cosmetici e manufatti artistici: una vasta gamma di colori di origine vegetale e animale, ottenibili grazie all'uso di particolari classi di molecole e specifiche tecniche produttive.

Il colore? Non esiste

Il mondo che vediamo ci appare pieno di colori e per noi questo è talmente naturale e parte integrante della nostra vita che non ce ne rendiamo assolutamente conto; ma proviamo ad immaginare un mondo in bianco e nero, così come lo vedono alcuni animali, sarebbe davvero terribile per noi umani! Si tratta forse dell'aspetto più appariscente e identificativo di un'immagine. Un qualsiasi oggetto viene riconosciuto per la sua forma e per i suoi colori.

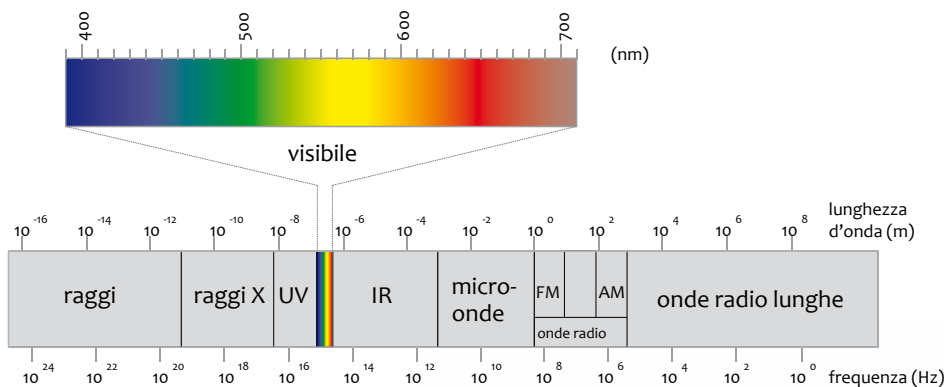
Sir Isaac Newton (1643-1727) scoprì lo spettro delle radiazioni elettromagnetiche cioè l'insieme di tutte le possibili frequenze e lunghezze di queste onde caratterizzate da un campo elettrico e uno magnetico che oscillano in fase in maniera perpendicolare (vedi *Green* n. 5, pagg. 22-24). Tra di esse troviamo quelle visibili che assieme formano la luce, ovvero la radiazione visibile ai nostri occhi, compresa per convenzione nella banda di lunghezza d'onda che va dai 400 ai 700 nanometri.

Forse non a tutti è chiaro che il colore di

dal nostro cervello, ciò ci porta a percepire che il cielo è azzurro e la foglia è verde. Questa sensazione viene poi immagazzinata nella nostra memoria dove oggetti, forme e colori vengono associati ed entrano a far parte delle nostre conoscenze.

Il colore poi ha effetti psicologici non trascurabili, può avere un ruolo nelle convenzioni socio-culturali, per esempio nell'abbigliamento e nelle comunicazioni visive, ed è una delle componenti più importanti delle arti figurative, in particolare della pittura.

Fin dall'antichità l'uomo ha cercato di utilizzare i materiali presenti in natura per decorare se stesso e il mondo che lo circondava. Nel corso della storia la ricerca di composti coloranti ha portato a macinare minerali e ad estrarre in acqua le molecole cromogene di frutti, fiori, insetti, cortecce. Lo sviluppo della tessitura e della filatura indussero a sperimentare continuamente nuovi processi di tintura. Non è ben chiaro come si sia sviluppata questa che possiamo definire una vera e propria arte, caratterizzata da processi chimici piuttosto com-



Lo spettro elettromagnetico.

un oggetto dipende dall'interazione tra la radiazione e il nostro occhio e dalle loro caratteristiche, esso non è di per sé un'entità fisica, ma una percezione puramente soggettiva. Questa teoria è stata gradualmente avvalorata nel corso della storia a partire dal XVI secolo, e già Galileo scrisse in proposito nel *Saggiatore* (1623):

«... per lo che io vo pensando che questi sapori, odori, colori,... tengano solamente lor residenza nel corpo sensitivo, sì che rimosso l'animale sieno levate e annichilite tutte queste proprietà ...».

Dunque il cielo non è di per sé azzurro, così come una foglia non è verde, ma noi li vediamo tali grazie a un processo percettivo che comincia con l'arrivo ai nostri occhi di radiazioni di opportuna lunghezza d'onda, riflesse da quanto ci circonda, per poi essere convertite in impulsi nervosi elaborati

più, alla continua ricerca sostanze che permettessero di decorare i tessuti in modo sgargiante e duraturo.

Matasse di lana colorate.
[Immagine: www.colorinaturali.com]



Coloranti & co.

In generale ciò che viene utilizzato per tingere un determinato substrato viene definito "colorante"; si tratta di un composto che si fissa stabilmente sul manufatto - attraverso un legame chimico o per adsorbimento fisico, al materiale cui è applicato - cosa che di solito avviene in soluzione acquosa. Si differenzia in ciò dal pigmen-

LA MORDENZATURA

La mordenzatura è una tecnica che permette l'applicazione di un colorante che non ha affinità diretta con fibre animali o vegetali utilizzando un composto solubile in acqua che funziona da "aggancio" sulla fibra.

Le fibre tessili vengono immerse in idonei bagni e portate all'ebollizione, che come mordente contengono di solito sali metallici che idrolizzano rapidamente e reagiscono con il colorante formando una lacca insolubile. Si usano in particolare sali di cromo, rame, stagno, antimonio, alluminio e ferro.

to, che al contrario è una sostanza tingente priva di affinità per il substrato e di solito insolubile in acqua.

I coloranti possono essere resi lipofili, e quindi trasformati in pigmenti, tramite precipitazione in presenza di cationi metallici su un substrato insolubile, come l'allumina (ossido di alluminio, Al_2O_3): si ottengono in questo modo le lacche. Generalmente, i coloranti vengono classificati in base a due criteri: alla composizione chimica o alla modalità di impiego, classificazione quest'ultima adottata di preferenza nell'industria tessile. Perciò, laddove si voglia ricostruire la tecnologia alla base dei processi tintori, è di interesse operare una classificazione dei coloranti non in base al colore o alla classe chimica di appartenenza, bensì secondo la tipologia del processo impiegato per la loro applicazione.

- **Coloranti acidi anionici.** I più importanti fra questi sono quelli "diretti", o "sostantivi", dotati di affinità per le fibre cellulosiche del tessuto (cotone, lino) e applicati mediante bagni acquosi neutri o leggermente alcalini; vengono a formarsi legami a idrogeno relativamente deboli, che producono una colorazione di scarsa tenacità. Tra questi troviamo la *curcuma*, lo *zafferano* e l'*henné*.
- **Coloranti a mordente.** Per legarsi stabilmente alle fibre richiedono una fase di mordenzatura che può altera-

re la tonalità originale, eseguita più frequentemente prima del bagno di tintura. La grande maggioranza dei coloranti naturali è di questo tipo. I mordenti tipici utilizzati sono l'allume, l'acido tannico e vari sali metallici (di alluminio, cromo, rame, potassio ecc.). Essi stabiliscono legami covalenti con appropriati gruppi funzionali delle fibre, formando complessi stabili mordente-fibra con i quali i coloranti vanno ad interagire: il risultato è la produzione di una specie insolubile assai tenace.

- **Vat Dyes** (coloranti da tini). Insolubili in acqua come tali, possono tuttavia essere convertiti in forme solubili in condizioni alcaline, dette "leuco", dal termine greco per indicare il bianco, in quanto non colorate. In altri termini, durante la fermentazione che avviene in tini (chiamati *vat* in inglese), si produce la forma leuco che penetra nelle fibre, le quali vengono successivamente esposte all'aria, in condizioni fortemente ossidative che determinano la conversione della molecola cromogena alla sua forma pigmentata. Non sono molto diffusi, tra di essi troviamo l'*indaco*.

I rossi naturali

In natura possiamo trovare un'ampia gamma e varietà di coloranti, dal rosa al rosso, dal blu al porpora, dal giallo all'arancio, tutti di origine vegetale o animale.

I più importanti rossi di origine vegetale sono ottenuti dalle radici di alcune specie della famiglia delle Rubiaceae, fra le quali *Rubia tinctorum*, *R. cordifolia*, *Galium verum*, *Morinda citrifolia* (pianta arborea spontanea del Pacifico, dell'Asia



Radici di *Rubia tinctorum*.
[Immagine: www.colorinaturali.com]

e del Centro America) e *Relbunium* spp. In particolare la prima - originaria dell'India e nota in Italia col nome comune di robbia domestica - fu coltivata fin da tempi antichi in Europa e nel Medio Oriente. Una caratteristica particolare e assai utile dell'estratto delle radici di robbia è rappresentata dalla sua capacità di dare un'ampia gamma di tonalità in coniugazione con mordenti diversi: dal rosa, al rosso (famoso il "Rosso Turco", luminosa tonalità con cui venivano tinti i copricapo tipici di quella regione, i fez), fino al porpora scuro. La fortuna della robbia come coltura commerciale si interruppe nel 1868, quando - dopo decenni di indagini, ma prima ancora che fosse stata rivelata la struttura molecolare - i ricercatori tedeschi Groebe e Liebermann riuscirono a sintetizzare chimicamente il principale cromoforo delle Rubiaceae, l'alizarina. Già nel 1871 il prodotto di sintesi sbaragliò il mercato, avendo un costo assai inferiore a quello naturale.

All'alizarina e alla purpurina, un secondo pigmento rosso di rilievo prodotto nelle cellule radicali, si aggiungono rubiadina, lucidina e altri antrachinoni minori, le cui concentrazioni relative possono variare con l'età della pianta.

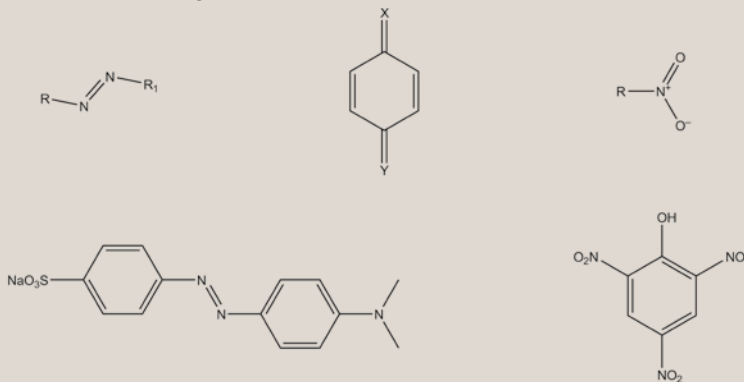
Forse originario dell'India è anche il *Carthamus tinctorius* L. (zafferanone coltivato), una Composita mai rinvenuta allo stato spontaneo, ma già coltivata dagli Egizi che la impiegavano per tingere le bende delle mummie per poi diffondersi in tutto il bacino del Mediterraneo. Il nome comune della pianta indica una caratteristica dei suoi fiori, che immediatamente dopo la fioritura sono di color giallo-zafferano; tanto che i petali opportunamente trattati vengono talora venduti illegalmente come spezia, spacciandoli per i ben più costosi stigmi del fiore di *Crocus sativus*. La pigmentazione gialla è dovuta al chinocalcone (flavonoide, con struttura di base C6-C3-C6) noto come *precartamina*. Essa però, col progredire del periodo di fioritura, viene modificata dall'enzima precartamina-decarbossilasi, che la converte in *cartamina*, molecola di colore rosso il cui accumulo fa virare la pigmentazione dei fiori. Quest'ultima rappresenta il cromogeno più sfruttato nella colorazione delle stoffe, per le sue tonalità rosa e rosse particolarmente adatte alle sete, sebbene non presenti grande tenacità in quanto applicato direttamente. Per la tintura si sfrutta il fatto che, diversamente dalla precartamina, sia solubile in acqua solo a pH alcalino, quindi se posta in un bagno acido precipita sulla stoffa aderendovi. Tra i coloranti animali di valore storico ci sono gli antrachinoni estratti dalle

Cocciniglie, insetti parassiti delle piante, tutt'oggi ancora in uso. Dall'essiccazione delle femmine gravide di uova della specie *Kermes vermilio*, un infestante di *Quercus coccifera* (quercia spinosa), già i Romani ricavano il *kermes*, colorante costituito in prevalenza dall'acido kermestico, da cui la tonalità di colore derivante ha preso, appunto, il nome di chermisi, o cremisi.

La Cocciniglia americana (*Dactylopius coccus* Costa, o *Coccus cacti*, parassita di *Opuntia* spp.) era, invece, adoperata nell'America pre-colombiana e, dopo la conquista spagnola, venne esportata in ingenti quantità verso l'Europa, oggi la maggior produzione è quella del Perù. Produce acido carminico, il quale assieme ai suoi derivati conferiscono alle stoffe colori molto intensi e tenaci, dalle varie sfumatu-

I CROMOFORI

Si tratta di gruppi di atomi capaci di conferire colorazione ad una molecola, conferendole una tipica banda spettrale a seguito di una particolare disposizione degli elettroni. Ciò è possibile in quanto la configurazione degli orbitali molecolari consente transizioni elettroniche dovute all'assorbimento di radiazione visibile e UV vicino. Tutti i gruppi insaturi, con doppi e tripli legami, possono considerarsi cromofori, per esempio: $C\equiv C$, $C=C$, $C=N$, $C=O$, $C=S$, $N=N$, $N=O$, sistemi polienici, anelli aromatici ecc. Sono cromofori anche gli elementi dei blocchi d ed f.



re rosse o violette, a seconda dei complessi che il carminio forma con l'allumina precipitando per formare le lacche. Come tutti gli antrachinoni, anche questi vengono applicati congiuntamente alla mordenzatura.

I blu naturali

Alla categoria dei coloranti che vanno dal blu al porpora fanno capo gli indigoidi, il cui principale esponente è l'indaco, di sicuro il pigmento naturale blu più importante e antico, sfruttato sia dall'industria tessile che nel mondo dell'arte. Il suo uso documentato risale all'Egitto del XIV sec a.C. ed è rimasto comune in tutto il Mediterraneo, in Europa e in India fino a tempi recenti. I precursori di questo pigmento sono

stati rintracciati in un numero limitato di piante erbacee, tra le quali *Isatis tinctoria* (guado o glasto, famiglia Cruciferae); *Indigofera tinctoria* (indaco, famiglie Leguminosae), *Polygonum tinctorum* (famiglie Polygonaceae, oggi rinominato come *Persicaria tinctoria*) e *Lonchocarpus cyane-scens* (Leguminosae).

Il guado è stata la principale specie coltivata in Europa per lungo tempo, con massima diffusione nel Medioevo, finché a partire dalla metà del Cinquecento non fu soppiantato dall'*I. tinctoria*, importata dalle Indie. La chimica dell'estrazione del pigmento e il processo di preparazione sono simili per tutte le specie produttrici di indaco. Nelle foglie e nei fusti delle piante si trovano i precursori idrosolubili: indicano e isatano B. Entrambi sono presenti nel guado, mentre nell'indaco si ritrova solo

ro e insolubile come avviene nei *vat dye*. La richiesta sempre maggiore da parte del mercato ha potuto trovare piena soddisfazione solo a partire dal 1870 anno in cui il chimico tedesco Friedrich Bayer (1825-1880) trovò il modo di produrre l'indaco sintetico, introdotto sul mercato nel 1897 dalla BASF (da lui fondata). Già nel 1913 la produzione mondiale annuale di questo composto superava le 33.000 tonnellate. Oggi le vie di sintesi chimica disponibili sono svariate; quella più usata ha una resa in indaco del 94%, mentre quella dell'estrazione da *I. tinctoria*, la specie più produttiva, raggiunge il 20%, di cui solo il 60% si trasforma poi in indigotina. Il pigmento sintetico (CI Vat Blue 1, 73000) e quello naturale (CI Natural Blue 1, 75780) differiscono leggermente a causa della presenza nel secondo di altri cromofori oltre

Il murice *Murex brandaris*.
[Immagine: www.ilmaredamare.com]



Gomitoli di seta tinti con guado
[Immagine: www.colorinaturali.com]



il primo; molecole la cui sintesi procede dall'antranilato, analogamente a quella del triptofano. Nelle fasi post-raccolta, durante la fermentazione nei tini del materiale vegetale essiccato e triturato, i precursori vengono idrolizzati a 3-indossile e dime-rizzano a leuco-indaco incolore, in seguito l'esposizione di quest'ultimo all'aria ne causa l'ossidazione ad indigotina, di colore blu scu-

all'indigotina, quale per esempio l'indirubina. Sono molecole indigoidi anche quelle sintetizzate nelle ghiandole ipobranchiali da alcuni molluschi, le quali, a seguito di un trattamento in qualche modo simile a quello cui viene sottoposto il materiale vegetale, si trasformano in pigmenti scarlatti. Il più famoso è il *Tyrian purple*, estratto già dai Fenici dal *Murex brandaris*, determinato dalla presenza di 6,6'-dibromoindigotina. *Murex trunculus* e *Thais haematostoma* sono altre due specie note nel Mediterraneo fin da tempi antichi, ma l'estrazione di pigmenti dai molluschi è una pratica diffusa in tutto il mondo. In Europa, tuttavia, essa è cessata intorno al XV secolo a causa delle bassissime rese del processo. Si noti che nello stadio ossidativo finale i vari precursori solforati degli indigoidi liberano mercaptani, responsabili dei famosi cattivi odori associati a questo tipo di processi di tinteggiatura.

I gialli naturali

I flavonoidi, ovvero flavoni e flavonoli (3-idrossiflavoni), sono invece i cromofori predominanti nei coloranti naturali che vanno dal giallo all'arancio. I primi, in particolare, dotati di maggiore resistenza alla foto-ossidazione, sono quelli storicamente più sfruttati, benché diano spesso tonalità meno vivaci. Anche questi vengono utilizzati assieme alla mordenzatura con sali metallici. Data la grande diffusione di questi composti nel regno vegetale, numerose sono le piante tintorie impiegate per questo tipo di colorazione. In ambito europeo la *Reseda luteola* (reseda, famiglia Resedaceae) è senz'altro la specie più significativa, per la brillantezza del pigmento estratto dalle sue parti verdi, coltivata e raccolta allo stato spontaneo in tutto il continente fino all'avvento dei processi produttivi di sintesi. I maggiori componenti responsabili dell'effetto cromatico sono i flavoni luteolina e apigenina, liberi o glicosilati (gli agliconi vengono comunque liberati durante il bagno di tintura). Fra i flavonoidi gialli, ricordiamo la quercitina e il kampferolo presenti nella corteccia di *Quercus tinctoria* L., la miricetina e la fisetina di *Rhus cotinus* o *Cotinus coggygia* (scotano, arbusto delle Anacardiaceae comune in Europa impiegato da molto tempo, capace di dare colorazione variabile dal giallo scuro al bruno attraverso la mordenzatura), la morina e il kampferolo *Chlorophora* (o *Morus*, o *Maclura tinctoria* (L.) Gaud. (fustetto, pianta arborea delle Antille e dell'India, famiglia Moraceae).

Alcuni aromi e coloranti, prevalentemente alimentari, appartengono alla classe delle xantofille, carotenoidi ossigenati (terpenoidi): il più importante dei quali è lo zafferano. Apprezzato in primo luogo come spezia, ha una lunga storia anche in qualità di pigmento tessile poiché era utilizzato dagli Egizi e dai Persiani, prima di essere rimpiazzato da materie prime più redditizie. Esso risiede negli stigmi di *Crocus sativus* (famiglia Iridaceae), raccolti tutt'oggi a mano, ai quali conferiscono la classica colorazione giallo-aranciata la crocetina e il suo glicoside crocina; il principio organolettico è, invece, il safranale, prodotto della degradazione della picrocrocina. Sia la crocetina che il safranale hanno come precursore la zeaxantina.

Un effetto colorante paragonabile a quello dello zafferano è prodotto da *Curcuma longa* L. (curcuma, famiglia Zingiberaceae), una spezia molto economica a cui la curcumina conferisce la tonalità arancio. La molecola non è un terpenoide come le precedenti, bensì un fenolo (diferuloilmetano). Infine, composti molto comuni, associati di solito a tessuti vegetali danneggiati, sono i tannini, che conferiscono ai tessuti e alle stoffe su cui vengono applicati tinte gialle, più o meno tendenti al marrone e al bruno. Un esempio è fornito dai gallotannini di *Rhus* spp. (sommacco, famiglia Anacardiaceae), molto diffusi, e i tannini condensati presenti nelle cortecce di quercia.

Il mercato preferisce quelli sintetici

Da questa rassegna dei coloranti naturali usati in passato, si evince che solo alcuni vengono sfruttati ai giorni nostri per la tintura e la decorazione dei tessuti, nonostante ognuno di essi abbia una propria storia affascinante e una lunga tradizione.

Purtroppo, però, la richiesta di mercato odierna ha determinato l'ampia diffusione dei coloranti sintetici, i quali rappresentano la soluzione più economica per le industrie, sia per le prestazioni superiori rispetto a quelli naturali, sia per i costi decisamente inferiori. Purtroppo la produzione dei coloranti sintetici presenta ancora un impatto ambientale rilevante, in considerazione del quale la ricerca dovrebbe impegnarsi per trovare processi alternativi eco-compatibili.

Purtroppo l'industria tessile mostra una minore disponibilità a sostituire i metodi di colorazione consolidati con altri più complessi e ancora da sperimentare, al contrario del settore cosmetico e di quello alimentare, nei quali è maggiore l'attenzione rivolta alla (eco-)tossicità dei coloranti di sintesi che porta al ritorno a valide alternative naturali.

Nicoletta Faraone

Dipartimento di Scienze e Tecnologie
Molecolari e Biomolecolari
Università di Palermo



Stoffa tinta con zafferano
[Immagine: www.colorinaturali.com]