

Analisi integrata per la transizione green della concia: focus su proprietà superficiali, microstruttura e contenuto di metalli.

A cura del Dr. A. SARNATARO - 19/12/2025

La pelle, materiale di origine biologica derivante dai sottoprodotti dell'industria alimentare, rappresenta da sempre un asset strategico per il settore manifatturiero italiano, ma la transizione verso processi di concia più sostenibili prevede anche lo studio di nuovi agenti concianti che riescano ad avere un minore impatto ambientale mantenendo, o migliorando, le prestazioni funzionali.

Nell'ambito del progetto MICS – Made in Italy Circolare e Sostenibile e in collaborazione con i partner del dipartimento del Politecnico di Torino, è stato recentemente pubblicato uno studio che applica un approccio multidiagnostico a nove pelli di campioni bovini conciati con metodi sia convenzionali che innovativi. L'obiettivo è stato di valutare come la sostituzione di agenti tradizionali, come quelli a base di cromo o glutaraldeide con formulazioni alternative influenzino bagnabilità, micro-morfologia fibrillare e residui metallici secondo i criteri UNI EN ISO 15987:2023. L'approccio utilizzato è finalizzato a fornire dati oggettivi per ottimizzare le fasi successive di riconcia, tintura, ingrasso e rifinizione, orientando l'intera filiera verso processi a minore impatto ambientale senza compromettere la qualità finale del semilavorato.

In tale prospettiva è stata condotta un'indagine comparativa su nove campioni bovini allo stato wet – ottenuti sia tramite sistemi di concia convenzionalmente impiegati, che attraverso alternativa di più attuale impiego; sono stati particolarmente analizzati campioni con concia al cromo (Cr_wet), concia alla glutaraldeide (GLU_wet), concia al vegetale (VEG_wet) e campioni con sistemi di concia basati su carbamoyl-sulfonato, amido dialdeidico (Starch_wet), sali di alluminio (Al_wet), zeolite modificata (Zeo_wet), nonché campioni CNC concia a base di polifenoli estratti da acque di vegetazione da produzione olearia (OMW) – con l'obiettivo di valutare in modo integrato e comparativo le caratteristiche merceologiche chimiche, chmico-fisiche e strutturali, tramite l'analisi di:

- Bagnabilità superficiale (wettability)**

Si misura tramite angolo di contatto di una micro-goccia d'acqua sulla pelle. Valuta le caratteristiche di idrofilia o idrofobicità superficiale, quindi la capacità del cuoio di assorbire o respingere liquidi.

- Morfologia di fiore e derma**

Osservata con microscopia ottica/stereomicoscopica, consente di valutare la compattezza della rete fibrosa e l'uniformità del fiore (la superficie esterna), rivelando difetti o differenze legate al tipo di concia.

- Contenuto di metalli concianti**

Determinato dopo digestione acida e analisi ICP-MS (**spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente**), indica la quantità di metalli concianti (Al, Cr, Fe, Ti, Zr). È un parametro chiave per classificare il cuoio come metal free o *chrome free*.

- Potenziale Ζ in funzione del pH**

Misurato con tecniche eletrocinetiche (streaming potential), descrive la carica superficiale della pelle e il punto isoelettrico. Fornisce informazioni sui gruppi funzionali del collagene coinvolti nella concia.

- Topologia superficiale e analisi microstruturale**

Analizzata con interferometria e microscopia elettronica, quantifica rugosità, pori e difetti della superficie. L'associazione con analisi analisi CSI (**Coherence scanning interferometry**) consente inoltre di evidenziare possibili ricadute della tipologia di lavorazione sulle caratteristiche strutturali e di anisotropia del materiale; l'analisi mediante Instrumented Indentation Testing (IIT – Indentazione strumentata), consente inoltre di evidenziare ulteriori possibili differenze di comportamento meccanico di campioni soggetti (come durezza e resistenza alle deformazioni) a deformazioni.

- **Temperatura di contrazione (shrinkage temperature, Ts)**

È la temperatura alla quale il collagene inizia a contrarsi in acqua. Misurata secondo ISO 3380, riflette la stabilità idrotermica e quindi l'efficacia del processo di concia.

La wettability è stata quantificata mediante goniometria dinamica – gocce d'acqua di 2 µl depositate su ciascun campione e riprese nei primi dieci secondi – seguendo la procedura ASTM D 724-99, test che consente di monitorare simultaneamente la variazione di volume, base e altezza della micro-droplet per descrivere in tempo reale l'assorbimento di liquidi da parte del collagene; i risultati evidenziano una marcata eterogeneità: il campione basato su concia ad amido dialdeidico registra un angolo di contatto iniziale superiore a 110° che rimane pressoché invariato dopo dieci secondi, comportamento ascrivibile a un rivestimento superficiale ricco di gruppi aldeidici e residui lipidici capaci di creare un film idrofobo, mentre tutti gli altri campioni mostrano angoli compresi fra 75° e 95°, indicativi di moderata idrofilia e di una rete fibrillare più aperta e permeabile al vapore. Tale differenza di bagnabilità trova riscontro nello spettro FTIR-ATR, dove le bande lipidiche ($2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$) risultano più intense nei campioni a base di amido e OMW, confermando la maggiore presenza di componenti idrofobiche.

L'analisi microscopica e micro-strutturale, eseguita sia su fiore sia su sezioni trasversali con stereomicroscopio a luce riflessa e trasmessa, integrata da analisi CSI (**Coherence scanning interferometry**) rivela che i campioni Cr_wet, GLU_wet, VEG_wet e OMW_wet presentano un fiore nitido e continuo e un derma compatto a fascicoli intrecciati, segno di piena penetrazione dell'agente conciate, mentre i campioni trattati con carbamoyl-sulfonato, con amido e con zeolite mostrano una grana parzialmente abrasa, con fascicoli più lineari e spazi interfibrillari maggiori. Il campione conciato all'alluminio si colloca in posizione intermedia, evidenziando una buona compattezza generale ma una rugosità un po' superiore che potrebbe riflettersi su una migliore reattività in vista delle successive fasi di rifinizione

Il contenuto i metalli concianti è stato determinato mediante digestione acida seguita da analisi ICP-MS secondo ISO 17072-2; i risultati sono poi stati utilizzati per la classificazione secondo UNI EN ISO 15987: la definizione di cuoi "metal free" implica che la somma di Al, Cr, Fe, Ti e Zr non superi lo 0,1 % sul secco, mentre la cosificazione del materiale come "chrome free" richiede che il cromo totale sia $\leq 1\,000\text{ mg kg}^{-1}$. L'analisi mostra che il campione identificato come Cr_wet, come atteso, eccede queste soglie risultando né metal free né chrome free; i campioni GLU_wet, VEG_wet, carbamoyl-sulfonato e Starch_wet soddisfano entrambe le definizioni, dimostrando l'efficacia degli agenti organici nell'eliminare totalmente i metalli concianti. I campioni Al_wet, Zeo_wet e OMW_wet, pur rispettando il limite relativo al contenuto di cromo, ai fini della classificazione come chrome-free, contengono quantità d'alluminio o silicio che non ne consentono la classificazione come metal-free, condizione che tuttavia rimane accettabile per mercati che vietano esclusivamente il cromo.

Il potenziale ζ è stato determinato tramite misure elettrocinetiche di streaming potential (SurPASS, Anton Paar) su campioni allo stato wet, ridotti in frammenti millimetrici e compattati in una cella cilindrica; una soluzione di KCl è stata fatta percolare attraverso il "plug" di pelle e, mediante titolazione automatica con HCl e NaOH (0,05 M), è stata ricostruita la curva $\zeta(\text{pH})$ nell'intervallo 3-9. Le prove hanno evidenziato che porosità e rigonfiamento del collagene possono ridurre il valore "apparente" del potenziale ζ e alterare la risposta alle diverse forze ioniche; per questo si considerano più affidabili le misure a 0,01 M KCl, che limita lo swelling e garantisce una conducibilità più riproducibile durante la titolazione.

Le curve di titolazione mostrano un punto isoelettrico pari a pH 5,4 per il campione conciato al cromo (Cr_wet) e a pH 3,1 per quello conciato con glutaraldeide (GLU_wet). Il valore più elevato del wet-blue è coerente con un meccanismo in cui la concia al Cr(III) complessa i gruppi carbossilici (-COOH), lasciando un eccesso di gruppi amminici liberi (-NH₂) e quindi una superficie più basica; viceversa, la glutaraldeide reagisce principalmente con -NH₂, rendendo predominanti i gruppi acidi residui e spostando il punto isoelettrico (IEP) verso valori più bassi. Per la concia a base di amido dialdeidico (Starch_wet) l'IEP non è intercettato direttamente nel range sperimentale, ma l'analisi suggerisce un IEP pari a $2,6 \pm 0,1$, indicando un comportamento assimilabile a quello della glutaraldeide e potenzialmente influenzato da residui di amido anionico ancora fortemente adsorbiti sulla struttura fibrillare.

Estendendo l'analisi agli altri sistemi di concia (misurati in 0,01 M KCl), i campioni Al_wet, Zeo_wet e Tria_wet mostrano un IEP intorno a 4,2, in linea con quanto riportato in letteratura per materiali conciati con sali/minerali; il campione OMW_wet presenta invece un IEP più acido e un plateau in regione basica, attribuibile alla presenza di funzionalità acide (derivate dai polifenoli) in grado di legare i gruppi -NH₂ del collagene lasciando liberi gruppi -COOH, e quindi mantenere una carica negativa anche a pH elevati. Nel complesso, la diversa posizione dell'IEP implica differenze nella carica superficiale alle condizioni operative: al di sopra dell'IEP la superficie risulta prevalentemente negativa, mentre al di sotto positiva; di conseguenza, le pelli con IEP più basso (GLU, Starch, OMW) tenderanno a diventare anioniche già a pH moderatamente acidi, con possibili ricadute sull'affinità verso ausiliari e coloranti anionici e sulla modulazione delle fasi successive di neutralizzazione/riconcilia.

L'insieme dei dati sottolinea come l'approccio multi metodologico permetta di correlare parametri superficiali e strutturali con le prestazioni richieste: la forte idrofobicità del trattamento a base di amido può essere sfruttata per calzature resistenti all'acqua senza ricorrere a finiture filmogene; la compattezza raggiunta con OMW indica che i polifenoli di scarto oleario sono in grado di reticolare efficacemente il collagene conferendo grana pulita e derma denso; le differenze di micro-rugosità evidenziate dai parametri interferometrici consentono di selezionare il ciclo più idoneo ai mercati che necessitano di superfici visivamente omogenee. Nel complesso, la comparazione fra *wettability*, microscopia e contenuto metallico mostra che gli agenti concianti innovativi, se opportunamente formulati, possono non solo raggiungere gli standard qualitativi tradizionali, ma anche aprire a nuovi posizionamenti di prodotto grazie a proprietà funzionali specifiche, il tutto in un quadro di riduzione significativa dell'impatto ambientale e di conformità alle più recenti normative europee in materia di sostanze pericolose, confermando la fattibilità di un futuro conciario sempre più circolare e ad alto valore aggiunto.

Per ragioni di sintesi non tutte le tecniche analitiche e diagnostiche prese in considerazione nello studio sono state riportate; per una trattazione completa si rimanda all'articolo originale: <https://www.nature.com/articles/s41598-025-94531-y>

Francesca Gamna; Thomas Luxbacher; Giacomo Maculotti; Lorenzo Giorio; Jasurkhuja Kholkhujaev; Gianfranco Genta; Maurizio Galetto; Andrea Sarnataro; Marco Nogarole; Claudia Florio, Comparative characterization of leather from traditional and innovative tanning processes: a focus on the impact on surface reactivity as a contribution for a sustainable development of the leather industry, *Scientific Reports* (Nature Portfolio) (2025) 15:10608, <https://doi.org/10.1038/s41598-025-94531-y> IF 5.516 Q1