



Filippo Brusa

Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia

Università dell'Insubria

filippo.brusa@uninsubria.it

e Centro Tessile Serico Sostenibile

fbrusa@textilecomo.com

I COLORANTI NATURALI NELL'INDUSTRIA TESSILE

La sostituzione dei coloranti di sintesi con coloranti da fonti naturali sembrerebbe essere una eccellente via per raggiungere una maggiore sostenibilità nell'industria tessile. Sono però necessarie valutazioni di carattere prestazionale ed applicativo, oltre che economico, prima di poter introdurre massivamente i coloranti naturali nella pratica industriale.

Sostenibilità e attenzione alle tematiche ambientali sono oggi paradigmi fondamentali per il mondo industriale. Il settore tessile, moda e arredamento già da diversi anni si confronta con queste richieste, che hanno portato alla nascita di un elevato numero di programmi (ZDHC, Detox) [1] e schemi di certificazione di prodotto e di processo (GOTS, GRS) [2], volti ad assicurare la non pericolosità degli articoli tessili dal punto di vista della salute e sicurezza del consumatore e la sostenibilità ambientale dei processi e prodotti impiegati.

In quest'ottica, l'utilizzo di coloranti derivanti da fonti naturali si propone come possibile e sostenibile alternativa all'utilizzo dei coloranti di sintesi. Coloranti cancerogeni o allergizzanti, ammine aromatiche, clorofenoli, metalli pesanti, sono alcune classi di composti potenzialmente presenti nei coloranti di sintesi, dannose per la salute umana o per l'ambiente.

Ma i tempi sono davvero maturi per osservare questa inversione di tendenza? L'uomo ha utilizzato pigmenti naturali fin dalla Preistoria, dall'Era Paleolitica (principalmente terre e pigmenti vegetali), per riprodurre scene di caccia o di probabile valenza culturale-religiosa. Tutte le civiltà sorte nei secoli hanno sviluppato l'arte di ricavare dalla natura pigmenti e coloranti, da utilizzare per scopi religiosi, pitture corporali e per la tintura di fibre tessili. Dopo il Medioevo, epoca d'oro per il miglioramento tecnico nella cosiddetta *Ars Tinctoria*, nell'Ottocento assistiamo a una vera e propria rivoluzione industriale, con l'introduzione dei primi coloranti di

sintesi. Artefice di questo cambiamento è William Henry Perkin (Fig. 1), non ancora Sir, che nel 1856 ottiene casualmente la Malveina (un insieme di diverse strutture) [3] mentre cercava di sintetizzare il chinino. Qualche anno prima, nel 1834, anche Karl L. von Reichenbach aveva sintetizzato involontariamente un colorante, il Pittacal (esametil aurina, blu scuro), ma è con Perkin che ha inizio la produzione industriale di questi composti. Nei decenni successivi, con Graebe e Liebermann, Croissant e Bretonnière, von Bayer e von Braun, e la comprensione del rapporto struttura-colore con la teoria

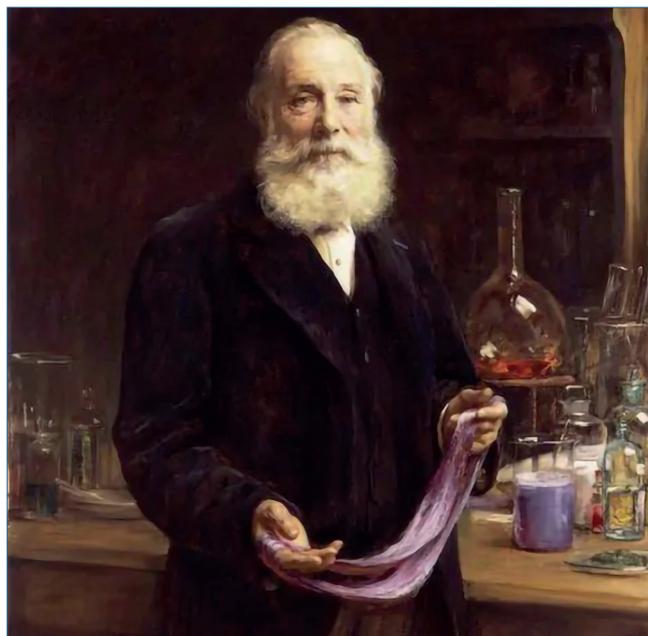
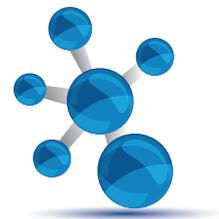


Fig. 1



Sigla	Colorante naturale
E100	Curcumina
E101	Riboflavina
E120	Cocciniglia/acido carminico
E140	Clorofilla
E150	Caramello
E153	Carbone vegetale
E160 (a)	Alfa, beta e gamma carotene
E160 (b)	Annatto
E160 (c)	Paprica
E160 (d)	Licopene
E161 (a)	Flavoxantina
E161 (b)	Luteina
E161 (c)	Criptoxantina
E161 (d)	Rubixantina
E161 (e)	Violaxantina
E161 (f)	Rodoxantina
E161 (g)	Cataxantina
E162	Betanina o Rosso barbabietola
E163	Antociani

Fig. 2

del cromoforo di Otto Witt, vengono gettate le basi della chimica dei coloranti, segnando la scomparsa dei coloranti naturali dalla pratica industriale, dopo secoli di incontrastato dominio.

Attualmente la sola industria tessile utilizza circa 1,3 milioni di tonnellate di coloranti e pigmenti l'anno, per un valore di circa 23 miliardi di USD su una produzione totale che ammonta a 35 miliardi di USD (dati 2019), di cui i coloranti naturali costituiscono circa l'1% [4].

Coloranti da fonti naturali

Uno dei vantaggi principali di questa tipologia di coloranti è la loro derivazione da fonti di origine naturale, quindi rinnovabili e biodegradabili. Coloranti e pigmenti naturali possono essere ricavati dal regno vegetale, animale, dal mondo minerale o da microorganismi. Altra caratteristica che ne rende interessante

l'impiego, non solo nell'industria tessile, è la non tossicità; questo fa sì che diversi coloranti naturali siano destinati ad uso alimentare (Fig. 2).

Sostanze coloranti possono essere ricavate dalla purificazione di composti inorganici come diversi minerali, i quali, generalmente, hanno nella loro struttura almeno un metallo di transizione. Esempio classico di questa categoria è il Blu di Prussia ($KFe(II)[Fe(III)(CN)_6]$). Le possibili fonti appartenenti al regno animale sono costituite da alcuni molluschi come il murice comune, un gasteropode da cui storicamente si estraeva la porpora (Porpora di Tiro o di Bisanzio) e cefalopodi come le seppie, o da alcuni insetti della famiglia delle cocciniglie, insetti fitofagi allevati appositamente per essere utilizzati come fonte di pigmenti. A questa famiglia appartengono le cocciniglie del genere *Kermes* e *Dactylopius*, le quali vengono raccolte ed essiccate per essere utilizzate a scopi coloristici, e del genere *Kerria Lacca*, di cui si recuperano le secrezioni laccifere per produrre il pigmento gommalacca. Ma è dal regno vegetale che il chimico tintore può attingere a più ampie mani nella ricerca di sostanze coloranti. Potenzialmente, da qualunque pianta è possibile estrarre del colorante, andando a concentrare l'attenzione su diverse parti della pianta stessa: radici, corteccia, foglie, fiore, semi o frutti (Fig. 3). In alcuni casi l'intera pianta può essere utilizzata, come accade per la *Reseda Luteola*, volgarmente detta Erba guada, una pianta spontanea diffusa in tutta Europa che contiene in tutte le sue parti la Luteina, un colorante giallo.

Tra le fonti sostenibili e rinnovabili, stanno guadagnando importanza le alghe, specialmente delle famiglie delle alghe verdi e alghe brune [5]. Da queste vengono estratti principalmente coloranti

Parte della pianta	Esempi
radici	Curcuma, Robbia, Cipolla, Barbabietola, Carota
corteccia	Sequoia indiana, Quercia, Sandalo
foglie	Indaco, Henna, Eucalipto, Tè, Cardamomo, Citronella, Ortica
fiore	Calendula, Dalia, Rosa, Zafferano, Tarassaco
frutto/semi	Melograno, Mirtillo, Uva

Fig. 3

della classe di clorofille e xantofille, ficobiline (divise in ficocianine e ficoeritrine/ficoeritrobiline) e carotenoidi. Anche microalghe come le Diatomee sono impiegate a questo scopo.

L'interesse dell'industria tessile nei confronti delle alghe non si ferma qui: un recente progetto ha investigato anche la loro capacità di rimuovere dalle acque reflue industriali la componente azotata [6]. Il contenuto di azoto, di natura nitrica e ammoniacale, è un parametro sottoposto a limitazioni allo scarico in corpi idrici dalla legislazione cogente; le operazioni di tintura e stampa tessile necessitano però dell'impiego di composti azotati per una corretta riuscita del processo. In questo scenario, la raccolta di acque reflue industriali ricche di azoto da utilizzarsi quale terreno di crescita per microalghe e cianobatteri è un eccellente esempio di economia circolare. Alghe e batteri riducono il tenore di azoto nelle acque, producendo al contempo coloranti naturali che possono trovare impiego nella filiera tessile stessa. Attualmente le limitazioni riguardano la qualità del refluo industriale che, a causa di altri possibili inquinanti, non sempre è adatto per la crescita algale, e la selezione di tipologie di alghe e batteri in grado di massimizzare l'effetto depurativo oltre alla produzione di pigmenti.

Colori e strutture chimiche

Questa varietà di fonti permette anche una potenziale buona varietà di tinte e toni [7]. Certamente non si riproduce la varietà di colorazioni permesse dai coloranti di origine sintetica, che possono spaziare fino a effetti fluorescenti o fosforescenti, termocromici o fotocromici. I coloranti naturali originano tipicamente toni pastello, solo in alcuni casi è possibile arrivare a toni intensi.

Color Index	N° di coloranti	Percentuale (%)
Giallo	28	30,4
Arancione	6	6,5
Rosso	32	34,8
Blu	3	3,3
Verde	5	5,5
Marrone	12	13
Nero	6	6,5

Fig. 4

Verde, blu, rosso, arancione, giallo, marrone, nero: in varie intensità e gradazioni questi sono i colori che possono essere riprodotti. Dalla classificazione contenuta nel Color Index (Fig. 4) si nota come il rosso e il giallo siano le colorazioni più diffuse, ovvero presenti con un maggior numero di strutture chimiche differenti. Entrando brevemente nel dettaglio strutturale di queste sostanze, le principali molecole cromofore che incontriamo appartengono alla famiglia dei carotenoidi, degli antrachinoni e degli indigoidi, dei flavonoidi, dei diidropirani e dei polipirroli, dei naftochinoni.

Non solo la colorazione percepita dal nostro occhio, ma anche altre proprietà variano con la struttura chimica. Tra queste, particolare importanza per l'applicazione tessile è data dalla solidità alla luce: strutture lineari con doppi legami coniugati come i carotenoidi si degradano facilmente per esposizione alla radiazione solare, mentre strutture policicliche aromatiche, come ad esempio gli antrachinoni, hanno elevata resistenza e quindi maggior pregio.

Metodologie estrattive

A livello industriale i coloranti naturali vengono utilizzati sotto forma di estratto, ossia come polvere contenente la molecola colorante in alte concentrazioni, semplice da immagazzinare e da utilizzare. La principale sfida nel processo estrattivo [8] è data dal fatto che tutte le fonti naturali contengono il colorante in concentrazioni molto basse, oltre a un gran numero di altre sostanze biologiche, più o meno idrosolubili. È quindi necessario massimizzare la resa di estrazione e purificazione del colorante, permettendo una produzione che non sia soggetta a variazioni stagionali o legata a variabili quali la provenienza geografica, il tasso di irrigazione o la tipologia di suolo, oltre a una maggiore standardizzazione del colore ottenuto.

La metodica di estrazione "tradizionale" è quella in acqua: la fonte naturale viene ridotta in pezzi, che vengono lasciati in acqua per lunghi periodi oppure bolliti. La soluzione acquosa recuperata per filtrazione (Fig. 5) può essere usata tal quale oppure essiccata o liofilizzata a dare l'estratto. Questa tecnica comporta vari svantaggi: la resa di estrazione è perlopiù bassa, vengono estratte una serie di altre sostanze idrosolubili (ad esempio zuccheri)

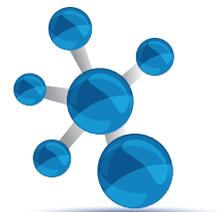


Fig. 5

che riducono la resa tintoriale, le tempistiche sono lunghe e il consumo di acqua elevato. L'impiego di soluzioni acide o alcaline a basse concentrazioni favorisce l'idrolisi della forma glicosidica in cui si trovano vari coloranti, migliorando le rese di estrazione; diverse molecole sono però sensibili alle variazioni di pH, rendendo questa metodica non universale.

Solventi quali acetone, acetato di etile, metanolo o etanolo, da soli o in miscela, possono essere utilizzati a temperature di estrazione minori che in acqua. Questa metodologia permette un più semplice recupero dell'estratto tramite evaporazione del solvente e un possibile riutilizzo di quest'ultimo. Estrazioni combinate in acqua/alcoli trovano largo impiego per la possibilità di recuperare sia sostanze idrosolubili che non idrosolubili.

È possibile migliorare le rese di estrazione in acqua o in solvente operando in bagno a ultrasuoni [9] o con sistemi a microonde [10]. Oltre a una maggiore resa, queste tecniche permettono in genere di operare con minori quantità di solvente, a temperature più basse o in tempi più brevi, consentendo il recupero anche di molecole termosensibili.

Un metodo estrattivo "naturale" consiste nell'impiego di processi fermentativi o enzimatici, utilizzando enzimi quali cellulasi, amilasi o pectinasi. Ad esempio, l'indaco può essere estratto dalle foglie della pianta omonima in bagno di fermentazione usando l'enzima beta-glucosidasi, in 10-15 ore. Le tempistiche elevate, il dover operare in condizioni di pH e temperature fisiologiche e la formazione di una elevata massa di scarto sono i limiti di questa tecnica. Anche l'utilizzo di fluidi supercritici (SFE), tipicamente CO_2 , può migliorare rese e tempistiche di estrazione, permettendo al contempo il recupero del mezzo estrattivo e la minimizzazione dello scarto generato. Questa tecnica è molto promettente nell'ottica della *green chemistry*, è però limitata all'estrazione delle componenti non polari e i costi operativi possono essere ancora elevati. Il solvente in assoluto più ecocompatibile, l'acqua, può essere utilizzato come mezzo di estrazione nel suo stato subcritico (SWE). Caratteristica peculiare dell'acqua in queste condizioni è la netta diminuzione di polarità all'aumentare della temperatura, il che induce un comportamento simile a quello di alcuni solventi organici. Questa metodologia porta a tempistiche estremamente vantaggiose, tipicamente sotto i 30 minuti. Al contrario però del processo con CO_2 , che opera a 32-49 °C, richiede temperature in un intervallo compreso tra 100 e 220 °C, limitando la possibilità di estrazione alle molecole non termosensibili. Antociani e flavonoidi possono, ad esempio, essere estratti a temperature comprese tra 100 e 130 °C [11].

Mordenzatura e tintura

Va prima di tutto ricordata un'importante limitazione applicativa: i coloranti naturali sono in grado di tingere solamente fibre di origine naturale, come cotone, lino, lana o seta, mentre i tentativi di tintura su fibre sintetiche hanno dato risultati poco promettenti o decisamente sconfortanti.

Anche nella tintura di fibre di origine vegetale o animale, i coloranti naturali hanno un comportamento non sostantivo, ossia per legarsi alle fibre necessitano dell'ausilio di sostanze dette mordenti (solitamente sali metallici). I mordenti sono affini sia alle fibre che alle molecole coloranti, fungono da ponte tra di esse e portano in genere alla formazione di



Fig. 6

un precipitato insolubile detto *lake*, che permette di migliorare le solidità ai lavaggi e più raramente anche alla luce [12, 13].

La formazione del complesso tra colorante e mordente spesso comporta una variazione del tono cromatico, più o meno marcata a seconda del mordente impiegato. Questo significa che il medesimo colorante può essere impiegato per ottenere tinte e toni differenti, modulando la tipologia di mordente (Fig. 6). In alcuni casi, anche la variazione del pH del bagno di tintura e mordenzatura può condurre ad effetti diversi, come nel caso dell'estratto di cavolo rosso: in ambiente neutro conferisce una colorazione violetta, in ambiente acido la tinta passa al magenta, mentre in ambiente basico vira sul blu.

Il trattamento di mordenzatura del tessuto può essere effettuato prima della tintura, dopo di essa, oppure in contemporanea. I sali inorganici impiegabili come mordenti sono solfati, nitrati, ossidi, idrossidi e cloruri di diversi metalli, utilizzati in concentrazioni fino a 15 g/l. Da tempo sono stati abbandonati i sali di piombo e cromo. Tra i più noti troviamo l'allume $[(KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O)]$, il cui uso come mordente per la lana era già descritto da Plinio il Vecchio, adatto sia per fibre proteiche che cellulosiche, il quale permette di migliorare le solidità sia ad umido che alla luce, ma causa un indurimento della mano, ossia la sensazione del tessuto al tatto. Più costoso ma di migliore efficacia

anche in concentrazioni minori è l'allume acetato. Altri esempi di mordenti inorganici sono il cremor tartaro (bitartrato di potassio) e il solfato di ferro(II). Fino a poco tempo fa trovavano impiego anche i sali di rame, oggi non più utilizzati a causa della loro tossicità ambientale.

Vi sono anche esempi di mordenti organici, come olii vegetali tal quali o derivatizzati e i tannini. Questi ultimi mostrano un eccellente comportamento come mordenti, ma si tratta di molecole spesso a loro volta dotate di un'intensa colorazione dal bruno al blu-viola, il che ne limita l'utilizzo alle tinture in toni scuri.

La tintura avviene sempre in un bagno acquoso, con un rapporto tessuto:acqua che può variare da 1:10 a 1:50. A seconda della tipologia di coloranti, possono essere necessari anche sali, acidi, basi o prodotti tensioattivi di varia natura.

Potenzialità e limiti

Risulta evidente come l'impiego di coloranti naturali nell'industria tessile, a fronte di notevoli potenzialità dal punto di vista sia commerciale che della sostenibilità, mostri però problematiche e limitazioni da non sottovalutare.

La loro derivazione da fonti rinnovabili, la non tossicità e la loro biodegradabilità, permettono senza dubbio un miglioramento nella salvaguardia dell'ambiente e della salute del consumatore. La

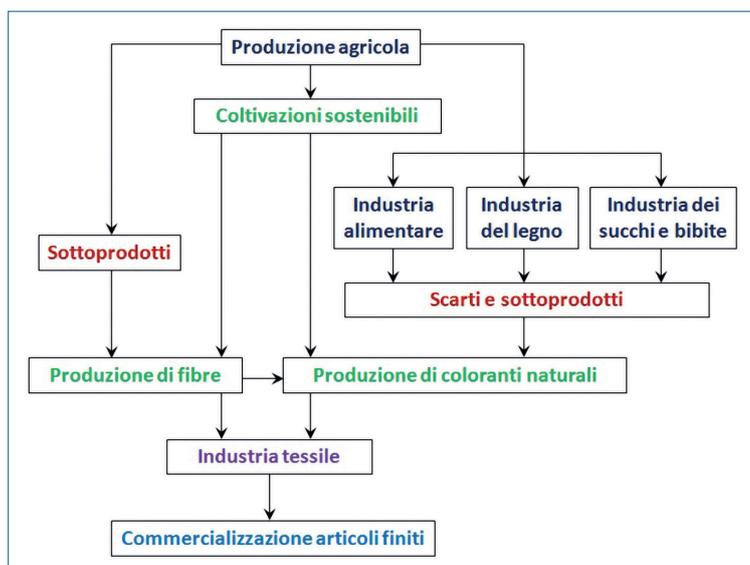
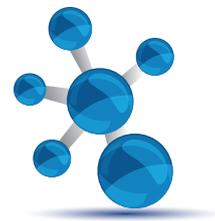


Fig. 7



laboriosa filiera della coltivazione ed estrazione può portare vantaggi dal punto di vista dell'occupazione, legata anche alla territorialità. È possibile pensare ad una filiera produttiva tessile interamente naturale, sia per quanto riguarda i coloranti che i tessuti, impiegando scarti dell'industria alimentare, agricola e del legno [14] (Fig. 7).

Molte delle piante ad uso tintoriale possono essere piantumate anche in ambienti aridi, favorendo la lotta alla desertificazione. Per contro, proprio la diversa localizzazione geografica e la stagionalità delle colture penalizzano la standardizzazione qualitativa dell'estratto finale e quindi una riproducibilità della tinta non paragonabile a quella garantita dai coloranti di sintesi. Rispetto a questi ultimi, i costi di produzione ed estrazione portano a un costo/kg dell'estratto di decine o centinaia di volte superiore, legato anche alla fonte utilizzata (20 €/kg circa per l'estratto di barbabietola rossa, fino a 500 €/kg per robbia o cocciniglia). Si consideri, inoltre, che i coloranti naturali hanno in genere una resa tintoriale inferiore, implicandone l'uso in maggiori quantità.

Sul versante applicativo, i coloranti naturali permettono di ottenere una buona varietà di colori. Variazioni nelle condizioni di tintura (pH) o nel mordente usato sviluppano colorazioni molto diverse tra loro, in toni morbidi o brillanti. L'impiego di opportuni mordenti permette di migliorare la solidità del colore, requisito fondamentale per un articolo tessile. Proprio i mordenti però, impiegati in alte concentrazioni, restano in parte nel bagno di tintura causando potenziali problematiche legate allo smaltimento e alla depurazione delle acque. Anche la presenza del metallo sul tessuto deve essere controllata, in base ai limiti permessi da legislazioni cogenti o requisiti di prodotto. Inoltre, anche con l'utilizzo del mordente, la solidità della tinta potrebbe non essere adeguata agli standard richiesti, e variare quindi in seguito a lavaggi, esposizione alla luce e in generale all'utilizzo.

Conclusioni

L'impiego di coloranti naturali nell'industria tessile è un argomento attuale e di crescente interesse. L'auspicio è che il passaggio alla tintura con coloranti naturali possa portare a una maggiore sostenibilità parallelamente a una riduzione dei consumi di ener-

gia e ausiliari chimici. Ciò richiede un'attenta valutazione di ogni fonte di coloranti naturali e del relativo processo applicativo, necessaria per garantire un elevato standard qualitativo delle tinture. Sono sicuramente richieste ulteriori ricerche per implementare la qualità al livello attualmente fissato dai coloranti sintetici, in particolare per quanto riguarda le solidità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.roadmaptozero.com/>
- [2] <https://icea.bio/certificazioni/non-food/prodotti-tessili-biologici-e-sostenibili/>
- [3] C. Heichert, H. Hartmann, *Z. Naturforsch.*, 2009, **64b**, 747.
- [4] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dyes-and-pigments-market>
- [5] S. Mona, M. Yazhini *et al.*, *J. Algal Biomass Utln.*, 2019, **10**(2), 1.
- [6] <http://www.tretile.polimi.it/>
- [7] J. Arora, P. Agarwal, G. Gupta, *Green and Sustainable Chemistry*, 2017, **7**, 35.
- [8] S. Saxena, A.S.M. Raja, *Textile Science and Clothing Technology*, Springer, Hong Kong, 2014, 37.
- [9] H.M. Helmy, *J. Text. Color. Polym. Sci.*, 2020, **17**, 65.
- [10] K. Sinha, S. Chowdhury *et al.*, *Industrial Crops and Products*, 2013, **41**, 165.
- [11] Z.Y. Ju, L.R. Howard, *Journal of Food Science*, 2005, **70**, 270.
- [12] P. Dutta, S. Mahjebin *et al.*, *Materials Today: Proceedings*, 2021, **47**, 2633.
- [13] M. Zarkogianni, E. Mikropoulou *et al.*, *Color. Technol.*, 2010, **127**, 18.
- [14] T. Bechtold, A. Mahmud-Ali, R. Mussak, *Handbook of waste management and co-product recovery*, Elsevier, 2007, 503.

Natural Dyes in the Textile Industry

Replacement of synthetic dyes with dyes from natural sources would seem to be an excellent choice for a greater sustainability in the textile industry. However, performance and application evaluations are necessary, as well as economic ones, before being able to massively introduce natural dyes into industrial practice.