

---

## CONCIA ALL'OLIO

---

### **INDICE :**

- INTRODUZIONE
- CARATTERISTICHE DELLE PELLI SCAMOSCIATE
- CARATTERISTICHE DEGLI OLI UTILIZZATI
- PRATICA DELLA CONCIA ALL'OLIO
- MECCANISMO DELLA CONCIA ALL'OLIO
- RICETTAZIONI E PROCESSI PRATICI DI CONCIA ALL'OLIO
- BIBLIOGRAFIA

## INTRODUZIONE

L'olio produce un cuoio le cui caratteristiche sono nettamente diverse da quelle degli altri tipi di concia.

Il cuoio denominato 'chamois' è molto soffice, vuoto e molto elastico, con peso specifico piuttosto basso.

La caratteristica peculiare di questo tipo di cuoio è data dalla sua capacità di assorbire elevate quantità di acqua (tipo spugna), ma altrettanto di cederla mediante strizzatura.

Peraltro il cuoio all'olio è in grado di assorbire facilmente i grassi e tali caratteristiche lo rendono idoneo alla produzione di articoli per la pulizia di superfici tipo vetri, verniciati ecc.

Il cuoio 'chamois' è uno dei pochi tipi di cuoio che può essere levato in soluzioni alcaline senza perdere le sue caratteristiche e, a seguito di tale sua caratteristica, può essere tinto con coloranti che di prassi vengono applicati in ambiente alcalino tipo i coloranti allo zolfo e i coloranti reattivi.

La resistenza idrotermica del cuoio all'olio, tuttavia, non è elevata quindi non può subire trattamenti prolungati ad elevate temperature, nonostante questo è stato verificato che il riscaldamento per un breve periodo a temperature sopra quella di gelatinizzazione non produce un serio danneggiamento del cuoio, così come il riscaldamento in acqua bollente non rende il cuoio inservibile.

Il cuoio ritorna morbido ed elastico quando viene ribagnato.

Queste particolari caratteristiche del cuoio all'olio dipendono in certa misura dalla pelle in trippa, la pelle deve essere sottile e con struttura particolarmente rilassata, tuttavia l'azione conciante dell'olio di pesce è un fattore decisivo per ottenere le caratteristiche proprie del cuoio all'olio.

La denominazione del tipo di cuoio originariamente era di 'camoscio', anche se oggi si definisce con tale termine una qualunque pelle conciata, rovesciata e smerigliata da lato carne.

In effetti la definizione originale era leggermente diversa, infatti Chambard P. nel 1953 diede la seguente definizione, accettata dall'associazione dei chimici del cuoio francesi <sup>(1)</sup>:

“Si chiama pelle scamosciata una pelle ovina privata del fiore e conciata con oli di animali marini”.

Aggiungeva inoltre che per le pelli di animali diversi dagli ovini, si deve indicare il nome della specie animale da cui proviene la pelle seguito dal termine “vero”, per es. 'daino scamosciato vero'.

Il termine 'camosciato' o 'scamosciato' si riferisce solo alla concia con oli di animali marini.

Se è stato utilizzato un altro prodotto conciante si deve indicarlo specificatamente nella denominazione dell'articolo; per es. 'pelli scamosciate formolate'.

La definizione di Chambard indica che non tutti gli oli sono idonei a produrre un cuoio conciato, solo gli oli di animali marini sono in grado di fissarsi al collagene data la presenza nella loro molecola di acidi grassi con molti doppi legami.

Una caratteristica dello 'chamois' è il suo colore naturale, da giallo a giallo bruno, che è dovuto appunto al film di olio.

In genere nella produzione di questo tipo di cuoio, vengono impiegate pelli con struttura spugnosa, molto rilassata e in genere privata del fiore.

La pelle con il fiore integro presenta una struttura più compatta che in genere rende più difficoltoso il processo di concia, anche se migliori sono le caratteristiche meccaniche.

I cuoi all'olio trovano utilizzazione nella produzione di guanti, abbigliamento, cuoi per pulizia e per articoli ortopedici.

Una curiosa applicazione dei cuoi all'olio consiste nella filtrazione delle benzine avio.

## CARATTERISTICHE DELLE PELLI 'SCAMOSCIATE'

Le caratteristiche chimico fisiche delle pelli conciate all'olio sono state studiate da diversi autori (8,9,10) i quali sostanzialmente concordano sui valori dei vari parametri esaminati.

Evidentemente le determinazioni effettuate dovranno tenere conto dell'uso cui è destinato questo tipo di cuoio, cioè sostanzialmente per pulizia di materiali ottici, vetri ecc., per usi domestici, per filtrazioni (benzina), per guanteria, per abbigliamento, per ortopedia.

A seconda dell'utilizzo sono necessarie caratteristiche diverse.

In ogni caso per il cuoio all'olio è richiesta una concia uniforme in tutto lo spessore, una elevata morbidezza e soffici ta, elevata elasticit , una notevole resistenza al lavaggio con acqua e sapone e allo strofinio ad umido e a secco.

Le caratteristiche generali sono indicate nella seguente tabella riportata da Airoidi (10) :

PARAMETRO	U.M.	Val. min	Val. max
Umidit�	%	13	22
Grassi:			
1) Estrazione con etere di petrolio	%	0.6	3.6
2) Estrazione con alcool:etere (1:1)	%	0.12	1.25
Sostanze organiche solubili in acqua (a 45�C)	%	<0.01	0.90
Sostanza dermica	%	80.8	92.4
Sostanze grasse combinate (calcolate per differenza)	%	2.2	10.6
Sostanza conciate diverse dall'olio	%	assenti	
pH estratto acquoso		5.0	8.0
Temperatura di contrazione	�C	60	75
Resistenza alla Trazione	N/mm <sup>2</sup>	14	20
Allungamento alla rottura	%	40	60
Assorbimento d'acqua (Kubelka)			
dopo 5 minuti	cm <sup>3</sup> /gr	150	490
dopo 30 minuti	cm <sup>3</sup> /gr	200	542
dopo 24 ore	cm <sup>3</sup> /gr	230	605
Tempo filtrazione di 1 lt di benzina	min	4	6
Filtrazione di benzina con 5% di acqua			
si rileva passaggio di acqua dopo filtrazione di	cm <sup>3</sup>	750	2000
Resistenza al lavaggio	buona		

Alcune determinazioni sono del tutto particolari, come ad esempio la filtrazione della benzina.

La descrizione della procedura data da Airoidi consisteva nel filtrare la benzina contenete il 5% in volume di acqua, attraverso un disco del diametro di 20 cm, fissato ad un anello del diametro interno di 10 cm: non dovrebbe passare acqua prima che fossero stati filtrati almeno 750 cm<sup>3</sup> di benzina, in un tempo massimo di 5' (previsto peraltro dalla norma DIN 53 335).

Dopo la prova e dopo aver eliminato la benzina incorporate per evaporazione a temperatura ordinaria la pelle dovrebbe conservare la morbidezza e l'elasticit  originali.

Tutte le altre determinazioni sono quelle previste dalle norme internazionali.

Al momento attuale le norme che definiscono le caratteristiche dei cuoi all'olio sono la BS 6715/91 e la UNI 10740/99.

La Norma inglese prevede i seguenti requisiti :

PARAMETRO	U.M.	
pH estratto acquoso		5.0-10.5
Sostanze estraibili in cloruro di metilene	%	<15
Ceneri totali solfatate	%	<24
Ceneri, oli egrassi totali	%	<35
Assorbimento di acqua	%	>375
Massa per unità di area	g/m <sup>2</sup>	300 classe I
	g/m <sup>2</sup>	225 classe II

La norma prevede la distinzione tra :

- 'full oil processes', ovvero il cuoio conciato solo con oli di animali marini,
- 'combination oli processes', dove la pelle è conciata con formaldeide, o altre aldeidi, e oli di animali marini.

## CARATTERISTICHE DEGLI OLI UTILIZZATI NELLA CONCIA

Nella concia all'olio si utilizzano oli di animali marini che presentano nella molecola acidi grassi altamente insaturi.

Uno studio su questi oli, in relazione al loro utilizzo quali concianti è stato fatto da Eitner (2) e più recentemente confermato e ampliato da Czepelak (3,4).

Secondo gli autori il miglior prodotto per la concia all'olio è l'olio di fegato di merluzzo che presenta la seguente composizione media in acidi grassi (secondo Hilditch (5)):

- Acidi grassi saturi :

- C14 3.5-6
- C16 6.5-11
- C18 1

- Acidi grassi Insaturi

- C16 10-20
- C18 25-31
- C20 25-31
- C22 10-20

La composizione in acidi grassi dell'olio di fegato di merluzzo è del tutto simile a quella dell'olio di balena, ad eccezione della concentrazione in C18 insaturi che nell'olio di balena è di circa il 40%.

Come oli concianti seguono l'olio di foca che fornisce una pelle dal tatto meno morbido e l'olio di balena che concia male e produce un cuoio molto rigido.

L'olio di pescecane non è in grado di conciare, mentre discreti risultati si ottengono con l'olio di delfino, l'olio di aringa e di sardina da un cuoio con tatto secco e una tessitura delle fibre molto chiusa.

L'olio da utilizzarsi per lo scamosciato dovrà avere le seguenti caratteristiche :

- Insaponificabile 1-4
- Numero di iodio 135-150
- Numero di acidità 1-40
- Densità 0.920-0.930

Dall'esame delle caratteristiche dell'olio si rileva che :

- il numero di iodio deve essere necessariamente elevato, in caso contrario non si avrà un decorso della concia favorevole e non si otterrà un cuoio conciato,
- l'insaponificabile deve essere contenuto, all'aumentare dell'insaponificabile si rileva una diminuzione della capacità di autoossidazione dell'olio,

- l'olio deve avere una certa acidità libera, necessaria per innescare il processo di concia che altrimenti diverrebbe molto lenta.

Una quantità di circa il 10-15% di acidi grassi liberi permette all'olio di avere un buon effetto conciante.

Quantità maggiori determinano un effetto negativo sul decorso della concia.

E' stato riscontrato (6) che all'aumentare del contenuto in acidi liberi, la velocità di concia aumenta, con la conseguenza di provocare una rapida disidratazione degli strati interni della pelle.

Il risultato è una concia disuniforme in sezione, con ottenimento di un cuoio poco soffice e poco resistente alla trazione, con una colorazione scura e presenza di macchie.

Al fine di stabilire le caratteristiche concianti non sono sufficienti, secondo Kuntzel (7), i parametri sopra indicati, ma è necessario stabilire anche :

-la 'sensibilità' alla ossidazione, definita come il tempo che intercorre tra l'inizio del riscaldamento in bagno ad acqua e l'inizio di un percettibile riscaldamento autonomo del sistema.

La 'sensibilità' da una indicazione della facilità con cui si innesca il processo di autoossidazione, tanto maggiore è la 'sensibilità' tanto più velocemente inizia il processo di concia.

Secondo Kuntzel la sensibilità è in stretta relazione con la 'discrepanza, definita da Kauffmann come la differenza tra il numero di iodio e l'indice rodanico.

La velocità di ossidazione è influenzata dalla presenza di impurezze o sostanze che inibiscono l'ossidazione dell'olio (ad es. beta-naftolo) o accelerano il processo (ad es. sali di Fe, Co, Cu tipo naftenati, resinati, oleati).

In genere la velocità di autossidazione aumenta all'aumentare dell'acidità dell'olio e diminuisce all'aumentare dell'insaponificabile.

-la 'capacità' di ossidazione che è definita come la temperatura massima a cui arriva il sistema in seguito all'autoossidazione.

La capacità di ossidazione dipende dal contenuto totale di doppi legami in grado di ossidarsi, quindi legata al numero di iodio.

Inoltre importanti, secondo Czepelak, sono alcune caratteristiche organolettiche dell'olio, come il colore e la fluidità.

Tanto più un olio è chiaro, tanto meno ossidato risulta e tanto meno acidità presenta ; in genere produrrà una concia migliore ma in tempi più lunghi.

Tanto più scuro (il colore è dato dagli acidi grassi ossidati) e poco fluido è l'olio (in concomitanza con un basso indice di iodio) tanto più veloce sarà la concia ma tanto meno peggiore sarà il prodotto conciato.

Il grado di ossidazione non dovrà essere eccessivo, in tal caso infatti la concia non avviene dato che il processo di ossidazione non avviene nella pelle.

Gli ossiacidi, inoltre, se presenti in notevoli quantità portano alla formazione di prodotti resinosi e appiccaticci che risultano poco solubili nelle soluzioni alcaline e quindi difficilmente eliminabili dalla pelle conciata, la loro presenza dovrebbe essere inferiore al 2%.

### **Test di ossidabilità**

I valori degli indici caratteristici dell'olio, non permettono di stabilirne l'idoneità alla concia, soprattutto per il fatto che l'olio contiene delle impurezze la cui determinazione non è inclusa in quella dei parametri chimici caratteristici.

Per questo, al fine di stabilire, la possibilità di utilizzare un tipo di olio è opportuno effettuare delle prove sperimentali.

I primi test sperimentali furono introdotti da Mackey che ha applicato delle procedure originariamente sviluppate per testare l'infiammabilità spontanea degli oli per il tessile.

Il principio del test è il seguente: una certa quantità di olio di pesce (12 g) è dispersa su un batuffolo di cotone (7 g) in modo che presenti la più grande superficie libera possibile, quindi viene ossidato in condizioni strettamente controllate.

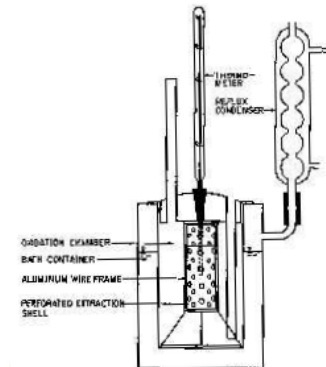
Il calore di ossidazione sviluppato viene misurato in funzione del tempo e riportato in diagramma.

Le curve ottenute mostrano in genere un massimo di temperatura piuttosto netto, l'altezza del massimo (°C) da una misura dell'intensità della autoossidazione corrispondente alla 'capacità' di Kuntzel.

La 'sensibilità' alla ossidazione è rappresentata nella curva dal tempo di inizio dell'ossidazione.

Oli molto reattivi mostrano una violenta autoossidazione in modo che il massimo della temperatura viene raggiunto in tempi molto brevi, mentre oli poco reattivi raggiungono il massimo di temperatura dopo tempi nettamente più lunghi.

Il calore di ossidazione sviluppato viene misurato in funzione del tempo e riportato in diagramma.



Le curve ottenute mostrano in genere un massimo di temperatura piuttosto netto, l'altezza del massimo (°C) da una misura dell'intensità della autoossidazione corrispondente alla 'capacità' di Kuntzel.

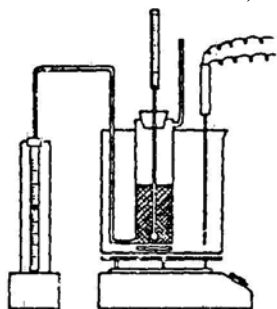
La 'sensibilità' alla ossidazione è rappresentata nella curva dal tempo di inizio dell'ossidazione.

Oli molto reattivi mostrano una violenta autoossidazione in modo che il massimo della temperatura viene raggiunto in tempi molto brevi, mentre oli poco reattivi raggiungono il massimo di temperatura dopo tempi nettamente più lunghi.

L'apparato utilizzato da Mackey è rappresentato nella fig. a fianco

Una procedura più conforme è stata indicata da Celades affrontando il fenomeno dell'autocombustione delle pelli.

Gli autori hanno predisposto un apparecchio costituito da un tubo di vetro pyrex (25 cm di altezza e 5 cm di diametro) a fondo piatto con una apertura laterale inferiore che permette l'entrata di una corrente di aria insufflata dall'esterno e misurata con apposito flussimetro (il flusso di aria è stato fissato in 100 lt/ora).



Nella parte alta del cilindro è disposto uno sfiato che permette l'uscita dell'aria ed eventualmente la raccolta delle sostanze volatili che si formano durante l'autoossidazione.

Il cilindro viene dotato di un termometro a collo lungo per la rilevazione della temperatura.

Il cilindro di vetro viene messo in bagno termostato alla temperatura di 100°C.

La rappresentazione dell'apparecchio utilizzato è data nella figura qui a fianco.

Le condizioni della prova sono le seguenti :

-20 grammi di polvere di pelle standard sono trattate con 16 grammi di olio da testare e mescolati intimamente in omogeneizzatore per 5 minuti.

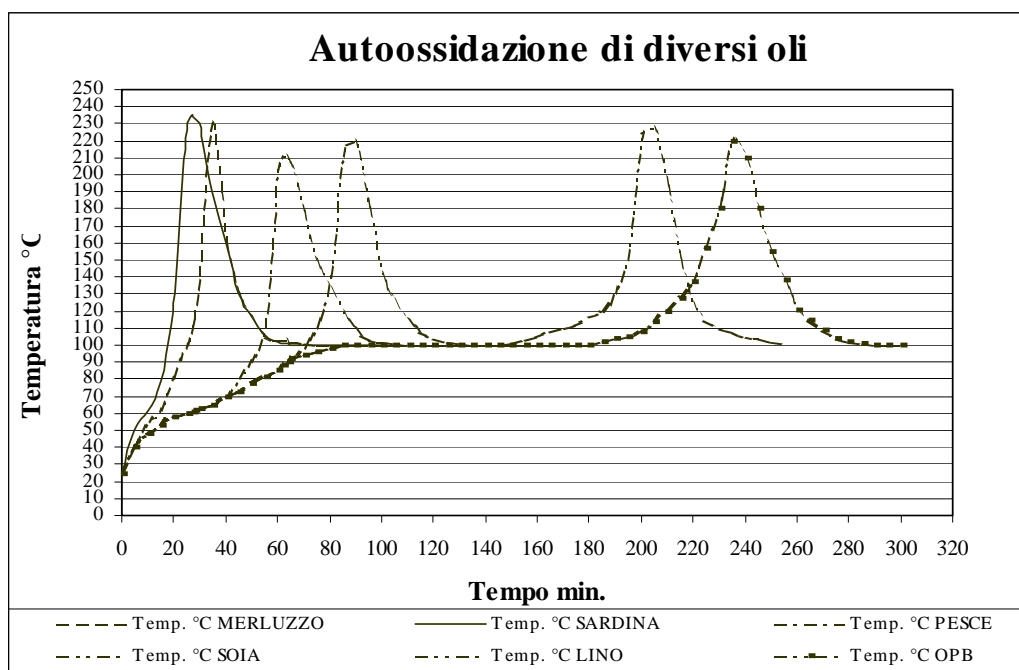
-Il miscuglio viene trasferito nel cilindro di vetro e leggermente compattato, in modo che lo strato di polvere di pelle non presenti canali preferenziali al flusso di aria.

-Si tappa il cilindro, avendo cura che il bulbo del termometro sia disposto al centro della massa di polvere di pelle.

L'insieme è immerso nel bagno termostato a 100°C.

-Si inizia l'insufflazione di aria con flusso di 100 lt/min e si registra la temperatura ogni 5 minuti.

In questo modo gli autori hanno analizzato diversi oli, ottenendo i profili di temperatura riportati nel seguente grafico.



## PRATICA DELLA CONCIA ALL'OLIO

In genere sono conciate all'olio le pelli di montone, le altre razze trovano conveniente applicazione in altri tipi di lavorazione.

A seconda della taglia vengono prodotti articoli diversi, in genere le pelli più piccole (comprese quelle di agnello), vengono utilizzate nella produzione di guanti mentre con le pelli di taglia maggiore vengono prodotti articoli per la pulizia o per ortopedia.

Si utilizzano pelli che presentano difetti superficiali per articoli scadenti (dato che il fiore viene asportato durante la lavorazione), mentre le pelli con fiore integro vengono utilizzate per produrre abbigliamento e/o guanteria.

Il ciclo di lavorazione comprende:

### LAVORI DI RIVIERA.

Il lavoro di riviera è del tutto analogo a quello previsto per la lavorazione delle nappe.

Dopo la riviera si procede ad una prima scelta dove vengono individuate le pelli destinate a camoscio (quelle più brutte). Queste ultime vengono spaccate per eliminare il fiore.

Lo spessore di spaccatura verrà regolato in modo da sezionare il fiore alla base dei follicoli del pelo.

Il fiore viene decalcinato e in genere conciato con estratto di sommaco quindi essiccato. Questo prodotto trova utilizzazione per articoli di marocchineria, cappelleria ecc.

La spaccatura è operazione piuttosto delicata in quanto le pelli ovine dopo calcinaio sono piuttosto rilassate e lo spessore è limitato.

Si facilita l'operazione procedendo prima della spaccatura ad un gonfiamento alcalino con sola soda caustica.

La crosta di montone viene decalcinata a fondo, in genere non è necessaria la macerazione.

Nel caso di pelli di agnello per guanteria la spaccatura è praticamente impossibile, quindi il fiore verrà eliminato in secondo momento mediante rasatura.

## CONCIA

La crosta decalcinata , ed eventualmente macerata, viene pressata su pressa idraulica (con una pressione fino a 200 tonn.) portandola ad un contenuto di umidità di circa il 60%.

Prima dell'impregnazione con l'olio le pelli vengono leggermente piclate (fino al pI) in modo che rilascino la maggior quantità possibile di acqua, si facilita così l'impregnazione con l'olio.

Le pelli sono quindi poste in bottale a martelli e impregnate di olio per un tempo di 3-4 ore.(può essere utilizzato qualunque olio di pesce altamente insaturo, anche se i migliori risultati sono stati ottenuti con l'olio di fegato di merluzzo).

La quantità di olio da utilizzare è piuttosto variabile, in media si prevede un consumo di circa il 50-70% calcolato sul peso delle pelli pressate.(il 50% rappresenta la quantità minima affinché le pelli siano sommerse dall'olio e opportunamente agitate).

Il bottale a martelli rappresenta una variante del normale bottale, dove i pioli risultano mobili, in grado di effettuare una rotazione avanti/indietro.

Durante il movimento del bottale vanno a urtare contro le pareti e quindi effettuano un'azione meccanica di battitura sulle pelli.

In questo modo l'olio è meccanicamente costretto ad impregnare le pelli.

Da rilevare che l'impregnazione con l'olio è favorita dalla ossidazione dello stesso, infatti durante il processo si formano dei derivati un grado di formare emulsioni del tipo acqua in olio e quindi accelerare la penetrazione dell'olio.

Una volta impregnate (cosa che si rileva dalla colorazione giallo bruna che assumono), le pelli vengono poste in camera di ossidazione, ben ventilata e riscaldata a 35°C.

Il processo di ossidazione (detta anche autoossidazione) una volta innescato (per effetto della temperatura e/o catalizzatori) procede autonomamente.

La reazione è di tipo esotermico quindi comporta un riscaldamento progressivo della massa della pelle.

Al fine di evitare surriscaldamenti è opportuno non impilare le pelli, ma disporle appese, in modo che se la temperatura aumenta troppo è agevole un rapido raffreddamento mediante il ricircolo dell'aria.

Si deve fare attenzione a che la temperatura delle pelli non superi quella di gelatinizzazione (40-45 °C), per non danneggiare il prodotto, né che le pelli si essicchino troppo in nessun punto perché la pelle indurirebbe a tal punto da non potersi più rammollire malgrado le successive oliature e follature..

Le pelli vengono mantenute nella camera di riscaldamento fino a che cessa la reazione di ossidazione (cosa che si rileva dalla costanza della temperatura delle pelli), dopo di che vengono reintrodotte nel bagno di olio di impregnazione, reimpregnate e nuovamente appese.

Il ciclo di impregnazione- ossidazione viene continuato fino a completamento della concia.

Il numero di cicli necessario varia a seconda dello spessore delle pelli, nel caso di pelli sottili è sufficiente ripetere 3-4 volte il ciclo, per pelli pesanti saranno necessari 7-8 cicli.

Si riconosce la concia completa esaminando le pelli per trasparenza, esse non devono essere né vetrose né trasparenti, ma di un colore giallo uniforme ed opaco.

Alla fine della concia le pelli si presentano di color giallo-bruno, con ancora una elevata quantità di olio non fissato.

## SGRASSAGGIO - DECOLORAZIONE

E' necessario quindi effettuare delle lavorazioni successive al fine di eliminare i residui di decomposizione dell'olio e l'olio in eccesso.

Il processo di sgrassatura si effettua trattando le pelli con una soluzione di carbonato sodico all'1% ad una temperatura di circa 35°C.

Dopo circa un'ora di trattamento vengono pressate, il liquido spremuto viene acidificato con acido solforico e l'olio in eccesso emulsionato si separa in superficie. Questo viene separato e rappresenta il cosiddetto degreas.

Successivamente si effettua un biancamento delle pelli al fine di eliminare il caratteristico colore giallognolo impartito dai grassi ossidati.

Il processo di decolorazione più adatto è quello al permanganato di potassio e acido solforoso.

Per effettuare questa decolorazione è necessario che le pelli siano completamente sgrassate, in caso contrario il permanganato ossida i grassi e non produce decolorazione.

Per questo le pelli possono essere nuovamente sgrassate ripetendo l'operazione vista precedentemente, anche se ultimamente si preferisce effettuare una sgrassatura a secco con percloro etilene che permette di ottenere migliori risultati. (in tal caso il solvente viene recuperato per distillazione e il grasso opportunamente lavorato può trovare utilizzo nella formulazione di prodotti ingrassanti. In tal modo si diminuiscono notevolmente i problemi di inquinamento idrico relativi allo scarico delle acque di sgrassaggio).

Le pelli ben sgrassate vengono introdotte in un bottale contenente una soluzione di permanganato di potassio all'1-2 per mille, ad una temperatura di 35-40°C.

Si aggiunge 0.5 per mille (calcolato sul bagno) di acido solforico concentrato, e si lascia ruotare per circa 30 minuti.

Le pelli vengono impregnate dal permanganato, cosa che si rileva dalla colorazione bruna della sezione.

In queste condizioni il permanganato ossida i prodotti colorati derivati dalla ossidazione-decomposizione dell'olio, contemporaneamente si riduce.

Quando tutta la sezione è impregnata, si scarica il bagno e si procede ad un accurato lavaggio.

Successivamente si trattano con una soluzione contenente 25 gr/lit di sodio bisolfito e 1% di acido cloridrico aggiunto al momento di usare la soluzione.

Il bisolfito riduce il permanganato in eccesso e le pelli si decolorano.

Si lascia ruotare fino a che le pelli sono state completamente decolorate.

Si scarica il bagno e si lavano accuratamente le pelli con acqua fredda, quindi si pressano su pressa idraulica e si asciugano per appendimento.

In questo modo le pelli risultano più chiare di quelle trattate per esposizione alla luce, e possono essere tinte anche in toni pastello.

Alcuni esempi di formulazioni per la concia all'olio sono riportate a pag.19.

## **MECCANISMO DELLA CONCIA ALL'OLIO**

La teoria della concia all'olio trae origini dalle due caratteristiche principali dei cuoi conciati :

- la stabilità agli alcali,
- il contenuto di grassi estraibili.

In effetti nella concia dello 'chamois' sono coinvolti due effetti : uno determinato dai prodotti che si formano durante il processo di ossidazione e uno dovuto alla formazione di un sottile film che avvolge la fibra del collagene in seguito alla polimerizzazione dell'olio di pesce. Questo film rimane nel cuoio anche dopo la rimozione dell'eccesso di olio.

Il meccanismo di azione degli oli sulla sostanza dermica è molto complesso e, nonostante esistano molti lavori a riguardo, è ancor oggi non del tutto chiarito.

Le ipotesi formulate sono probabilmente derivate dalle osservazioni sul comportamento degli oli altamente insaturi utilizzati nella preparazione delle vernici.

E' comunemente accettato che due sono i fenomeni principali che avvengono in seguito alla reazione dell'olio con l'ossigeno dell'aria:

- l'essiccatività,
- l'irrancidimento.

L'essiccatività è un fenomeno caratteristico di alcuni oli poliinsaturi per cui hanno la tendenza a formare in superficie degli strati polimerici idonei alla produzione di vernici.

L'irrancidimento invece è dovuto ad una ossidazione della catena grassa e successiva degradazione della molecola con formazione di aldeidi, chetoni e acidi carbossilici più o meno complessi.

In tal caso è alle aldeidi e chetoni formati che si deve l'odore di rancido.

E' del tutto probabile che il fenomeno della concia sia dovuto all'insieme dei due fenomeni, i quali avvengono, anche se in misura diversa tra loro, nel decorso del processo di concia.

E' plausibile, pertanto, pensare che il meccanismo della concia all'olio sia da ricondurre a :

- reazione dell'olio con le proteine della pelle,
- formazione di aldeidi e loro reazione con il collagene,
- polimerizzazione dell'olio nel decorso dell'autoossidazione.

Si considerano ora le varie ipotesi avanzate nel corso degli anni tendenti a spiegare il meccanismo della concia all'olio.

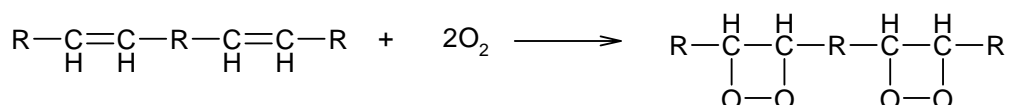
### Reazione dell'olio con il collagene

#### ▪ Teoria di FAHRION

Il primo studio è dovuto a Fahrion W. nel 1915(11), secondo il quale quando l'olio si distribuisce nella pelle e penetra in questa, avvolgendone le fibrille, mantiene una grande superficie di contatto con l'aria.

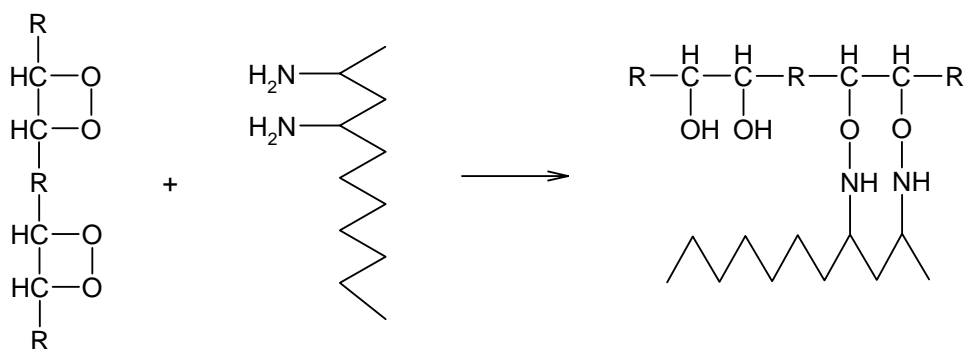
Questo permette una ossidazione dei doppi legami presenti nell'olio con la conseguente formazione di perossidi in grado di reagire successivamente con i gruppi reattivi del collagene, determinando reticolazione delle fibre attraverso la formazione di legami covalenti estremamente stabili.

La reazione ipotizzata può essere così schematizzata :



Una reazione di questo tipo è stata riscontrata anche per l'olio di lino, dove si è trovato un aumento del numero di perossidi in concomitanza della equivalente diminuzione del numero di iodio (in effetti tale constatazione non teneva conto della possibile presenza di idroperossidi che portano allo stesso risultato).

In seguito il gruppo perossidico reagisce con i gruppi amminici del collagene secondo la reazione :

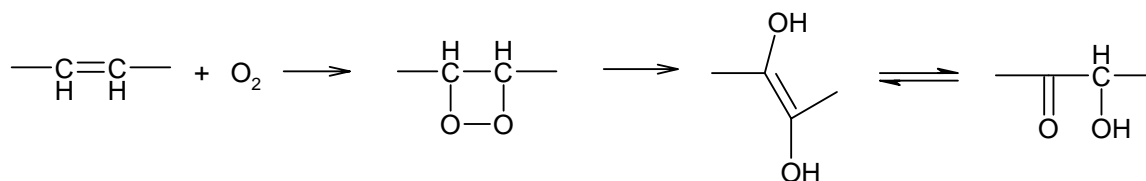


con formazione di legami covalenti olio-collagene estremamente stabili.

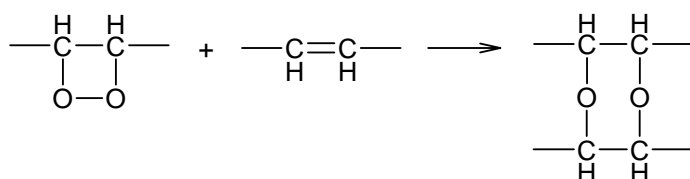
In effetti il decorso della reazione è leggermente più complesso come verificato successivamente per l'olio di lino utilizzato quale siccativo nella fabbricazione delle vernici.

E' verificato che sono soggetti ad ossidazione derivati che presentano più di un doppio legame nella molecola.

Nella reazione di ossidazione un doppio legame dà origine al molossido secondo la reazione (1), mentre il secondo doppio legame porta alla formazione di un cheto-enolo, in equilibrio tautomerico con il dienolo corrispondente, secondo la reazione :



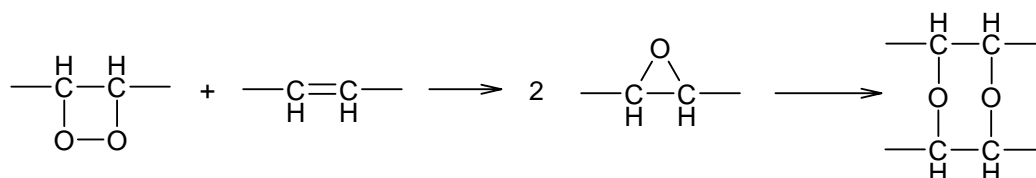
Gli altri doppi legami presenti eventualmente nella molecola dell'olio non vengono interessati. In una seconda fase i derivati sopra indicati danno luogo a ponti di ossigeno tra due catene grasse di molecole differenti, secondo lo schema :



con formazione in definitiva di un derivato del diossano.

I doppi legami ossidati nel primo stadio, possono dare origine ad anelli diossanici, questo si può spiegare con un passaggio del genere : il molossido perde un ossigeno con formazione di un epossido, l'ossigeno perso forma un secondo epossido con un'altra molecola di olio. Sarebbero quindi gli epossidi a dare reticolazione.

Lo schema di reazione ipotizzato è il seguente :



Un meccanismo di questo tipo spiega perché alcuni oli non sono in grado di produrre concia (ad esempio è stato dimostrato <sup>(13),(14)</sup> che l'olio di oliva non concia), infatti nella molecola dell'olio è indispensabile la presenza di almeno due doppi legami.

Secondo Meunier L.<sup>(15)</sup>, da prove effettuate con diversi tipi di olio, i concianti che producono i migliori cuoi sono quelli che contengono almeno 4 doppi legami di cui 2 in grado di formare perossidi.

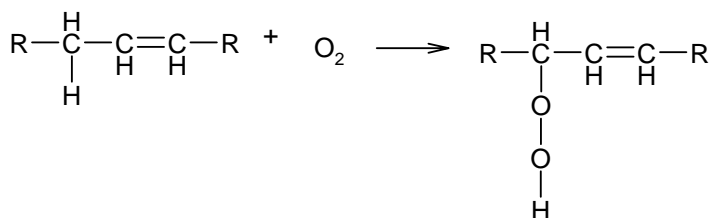
La teoria di Fahrion non è stata condivisa del tutto dagli autori più recenti, soprattutto per i seguenti motivi :

- La prima critica fu la constatazione che il moellon ricco di acidi grassi ossidati da solo non è in grado di conciare.

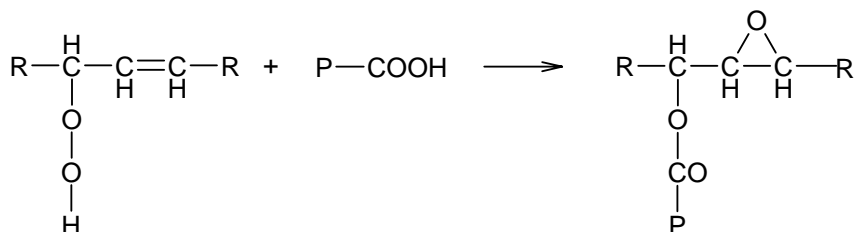
In effetti, è stato verificato in tempi successivi da alcuni autori, che lo scarso effetto del moellon non era dovuto alla sua inerzia chimica nei riguardi del collagene, ma al fatto che per le sue caratteristiche reologiche (contiene sostanze che lo rendono molto appiccicoso) non è in grado di penetrare nella pelle e quindi di produrre effetto conciate.

I lavori di Eitner W.<sup>(2)</sup> hanno dimostrato che se il moellon viene mescolato con pari peso di olio di vaselina (che è perfettamente inerte sia nei riguardi del collagene che verso fenomeni ossidativi), permette di ottenere un cuoio del tutto simile a quello conciato con puro olio.



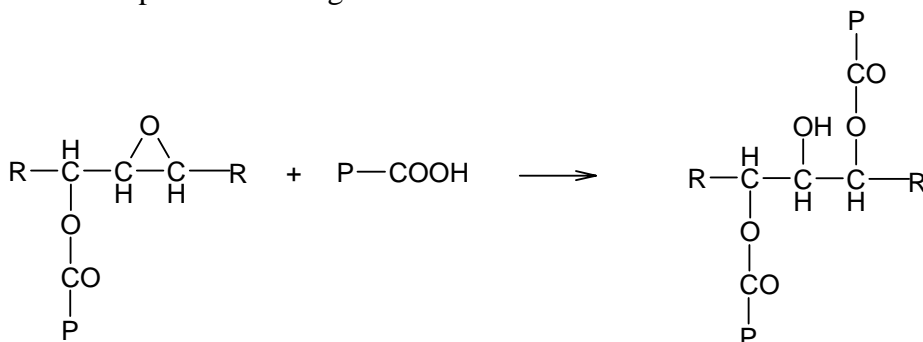


Si ha formazione in un primo stadio di un idroperossido che reagisce con i gruppi carbossilici del collagene secondo la reazione :



Il gruppo epossidico che si forma può reagire con un altro gruppo carbossilico del collagene, così gli acidi grassi dell'olio di pesce sono in grado di determinare reticolazione tra due molecole di collagene.

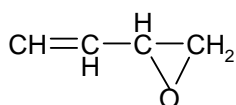
La reazione successiva prevista è la seguente :



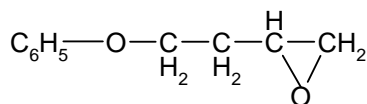
Un aspetto interessante della teoria di Pedersen è la reazione di un epossido con il collagene.

Una conferma di questa possibilità è stata dimostrata anche da Immendorfer (21),(22), il quale ha dimostrato che gli epossidi sono in grado di reagire con il collagene quando il gruppo ossietilenico è attivato dalla presenza, sull'atomo di carbonio in alfa-, di gruppi contenenti ossigeno o alogeni .

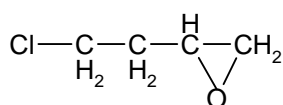
Immendorfer ha verificato la reattività , nei riguardi del collagene dei seguenti composti :



Butadiene epossido



Fenil-ossi-butene-eossido



Epicloridrina

Peraltro una reazione di questo tipo è stata verificata nei processi di ossidazione dell'acido linoleico utilizzato nella produzione di vernici.

Farmer e collaboratori hanno verificato che composti polinsaturi non coniugati vengono rapidamente ossidati dall'ossigeno atmosferico, dove l'ossigeno si somma non al doppio legame ma al metilene reattivo adiacente al doppio legame ( in pratica un idrogeno del gruppo metilenico risulta attivato dalla presenza del doppio legame).

La reazione è quella indicata precedentemente; Farmer (23) ha isolato un idroperossido di metil oleato allo stato puro dimostrando che è possibile avere un idroperossido adiacente ad un doppio legame.

Prodotti analoghi sono stati rilevati nei processi di ossidazione dell'acido linoleico e linolenico.

#### ▪ Teoria basata sulla formazione di aldeidi

Questa ipotesi è stata avanzata da alcuni autori per spiegare la notevole resistenza agli alcali dei cuoi all'olio e per l'osservazione che durante l'autoossidazione si forma una rilevante quantità di acroleina.

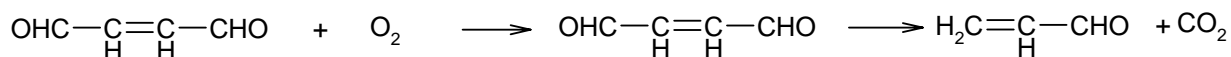
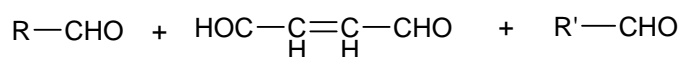
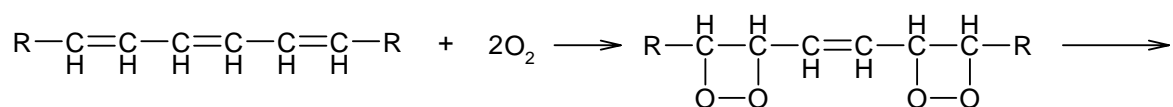
Secondo gli autori il meccanismo della concia è legato all'accumulo di perossidi e di conseguenza alla formazione di composti con funzione aldeidica.

E' stato infatti rilevato che la capacità conciante di un determinato olio è in relazione alla sua capacità di ossidarsi e alla presenza di sostanze in grado di favorire o meno l'ossidazione.

Tra le sostanze il grado di rallentare la reazione di ossidazione il beta-naftolo, mentre i saponi metallici sono in grado di fungere da acceleranti il processo.

Tra i saponi la sensibilità all'ossidazione seguen l'ordine : Fe<Co<Cu., tra questi il sapone di ferro accelera anche il processo di polimerizzazione dell'olio.

La formazione di aldeidi dagli acidi insaturi è un processo noto da molto tempo, SALWAY ha verificato la formazione di acroleina dall'acido linolenico, proponendo una reazione di questo tipo:



In effetti, come si rileva dalla reazione sopra, nel processo di concia con oli di pesce, non si forma solo acroleina.

Infatti nel caso di acidi grassi contenenti 3 doppi legami coniugati, per ossidazione si forma un diperoossido (il doppio legame intermedio viene inattivato dalla reazione dei doppi legami vicini).

Questo formerebbe per decomposizione aldeide fumarica e due altre aldeidi.

L'aldeide fumarica ossidata porterebbe alla formazione di acroleina ed anidride carbonica.

L'acido linoleico, avendo due soli doppi legami, non porta alla formazione di acroleina.

In base a questo Kuntzel e Nungesser (25) , considerano la concia all'olio come una concia prettamente aldeidica, giustificando così la notevole resistenza agli alcali di questi cuoi.

Una conferma di questo è data da Gustavson (26) che ha verificato uno spostamento del punto isoelettrico da pH=5-5.2 a pH=4.3-4.5 (altri autori (27) hanno riscontrato per i cuoi conciati all'olio un P.I. nettamente inferiore), ed una diminuzione della capacità di fissare acido della pelle conciata all'olio rispetto alla pelle in trippa.

Questo comportamento indica una diminuzione dei gruppi cationici del collagene (-NH2), cosa che normalmente provoca una concia con aldeidi.

Inoltre, sempre Gustavson, ha verificato come conciando con solfato basico di cromo, una pelle in trippa e una già conciata all'olio non si riscontrino variazioni nella quantità di cromo fissato,

arrivando alla conclusione che i gruppi carbossilici del collagene non vengono interessati nella concia all'olio.

Da studi effettuati dall'autore, con mimosa e con cromi mascherati con solfito, (entrambi in grado di legarsi ai gruppi non ionici del collagene, verosimilmente ai gruppi peptidici) ha constatato che il cuoio conciato all'olio è in grado di fissare meno della metà del conciante rispetto alla pelle in trippa, ipotizzando quindi l'inattivazione dei gruppi peptidici da parte dell'olio.

In base a quanto trovato sperimentalmente, Gustavson, conclude che nella concia dello scamosciato sono da ammettersi due reazioni principali :

- reazione delle aldeidi che si combinano con i gruppi basici,
- reazione dei perossidi dei gliceridi o degli acidi grassi che reagiscono con i gruppi peptidici del collagene.<sup>(28)</sup>

Bienkiewicz <sup>(34)</sup> riporta come il cuoio conciato all'olio presenti scarsa affinità per i coloranti anionici, mentre presenta buona affinità per i coloranti basici, e forte affinità per i coloranti reattivi derivati dalla triazina (ipotizza una fissazione del colorante a gruppi reattivi dell'olio).

Questa constatazione lascia supporre che i gruppi carbossilici del collagene siano liberi, mentre i gruppi amminici risultino in qualche modo bloccati.

Tale condizione è quella che si ritrova normalmente nei cuoio conciati con sostanze che reagiscono con i gruppi amminici, quali appunto le aldeidi.

Airoldi <sup>(29,30)</sup> ha in parte contrastato l'ipotesi di Kuntzel e Gustavson, verificando che il cuoio conciato con sola acroleina si presenta duro, con basso allungamento al carico di rottura, secco al tatto e molto fermo, con caratteristiche nettamente diverse dal cuoio conciato all'olio.

Dalle caratteristiche del prodotto finito, Airoldi, è giunto alla conclusione che se è pur vero che le aldeidi che si formano durante il processo di ossidazione sono in grado di reagire con il collagene, nella concia all'olio devono intervenire altri fattori in grado di conferire al cuoio le peculiari caratteristiche del cuoio all'olio.

#### ▪ Teorie basate sulla polimerizzazione

L'ipotesi che nella concia all'olio non si formi un vero e proprio legame chimico tra il conciante e il collagene è stata avanzata da alcuni anche se non è mai stata considerata predominante.

Clakraborty e collaboratori <sup>(35)</sup>, effettuando delle prove su cuoi all'olio è giunto alla conclusione che né gli ammino gruppi né i gruppi carbossilici sono interessati alla concia all'olio.

Verificando che l'olio polimerizzato non è solubile in etere di petrolio l'autore presuppone che nella concia all'olio si formi una guaina di olio polimerizzato che conferisce il caratteristico aspetto al cuoio e che sia questo a rappresentare l'olio non estraibile dal cuoio.

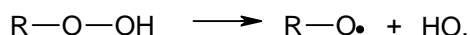
In effetti la polimerizzazione degli oli è un fenomeno ben studiato nel settore delle vernici.

La siccatività dell'olio gioca un ruolo molto importante nella formazione dello strato di vernice.

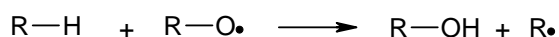
La formazione del film è un processo a stadi, dove la prima fase è data dall'ossidazione dell'olio come visto precedentemente.

E' comunemente accettato <sup>(32,33)</sup> che la formazione del film proceda attraverso la formazione di un idroperossido, con addizione di una molecola di ossigeno sull'atomo di carbonio in alfa rispetto ad un doppio legame. (v.teoria di Pedersen).

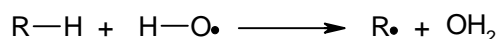
L'idroperossido è instabile e può dissociarsi in due radicali liberi secondo lo schema :



I radicali possono reagire con una molecola di olio per formare :

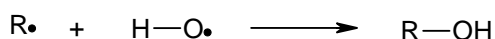
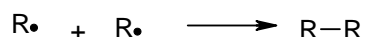
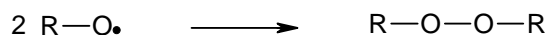


Allo stesso modo il radicale ossidrilico reagisce :



In tal modo si possono formare tre tipi di radicali:  $RO\bullet$  ,  $HO\bullet$  ,  $R\bullet$

Questi radicali possono ulteriormente reagire per portare alla formazione di prodotti diversi, a seconda della combinazione, secondo lo schema :



Tutti questi derivati sono stati riscontrati negli oli ossidati e in film ottenuti dalla ossidazione degli oli.

Importante rilevare che in base al meccanismo proposto è possibile ottenere composti ad elevato peso molecolare, dove il legame che si instaura può essere di tipo estereo, etero o semplicemente un legame carbonio-carbonio.

Quest'ultima constatazione è particolarmente importante perché ipotizza la possibilità di una reticolazione tra molecole di olio insaturo con formazione di un derivato idrocarbonico ad elevato peso molecolare che risulta insolubile nei comuni solventi organici.

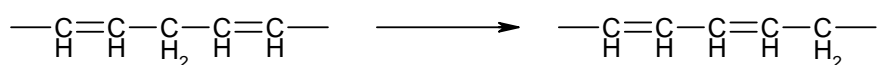
La polimerizzazione avviene velocemente qualora l'olio insaturo è riscaldato ad una temperatura superiore ai 250°C (circa 280-290°C), a temperature inferiori la polimerizzazione avviene molto lentamente.

L'aumento del grado di polimerizzazione dell'olio può essere controllato misurando la viscosità in funzione del tempo, si riscontra un leggero aumento della viscosità all'inizio della polimerizzazione, dopo qualche ora la viscosità aumenta molto rapidamente (in modo quasi esponenziale) fino a produrre un film duro e rigido.

Il processo di polimerizzazione avviene in due stadi :

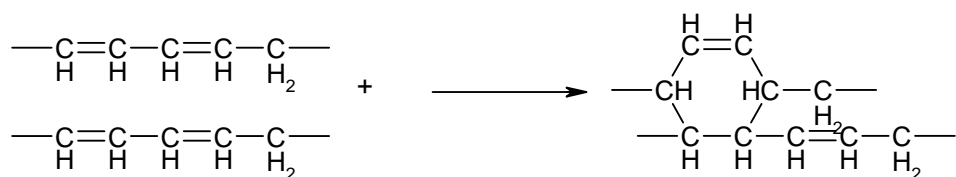
-gli acidi insaturi presenti nell'olio, che non contengono legami coniugati, riscaldati ad una certa temperatura, subiscono un processo di isomerizzazione con formazione di doppi legami coniugati.

La reazione è così rappresentata:



Questa reazione di isomerizzazione decorre senza provocare aumento della viscosità dell'olio e corrisponde al periodo di induzione.

Quando un numero sufficiente di molecole si è isomerizzato, è possibile una reazione tra due molecole vicine secondo un meccanismo di tipo Diels Alder :



In questo modo si formano delle molecole di notevoli dimensioni, che determina l'aumento di viscosità.

Se il processo coinvolge molte molecole, si arriva alla formazione di un film dotato di notevole inerzia chimica, in particolare una elevata insolubilità nei solventi.

Il film, che si forma, avvolge la fibra del collagene, ed è questo che conferisce stabilità alla struttura e le caratteristiche del prodotto finito.

Questa ipotesi contrasta evidentemente con il concetto di concia, nel senso che il conciante non reagisce con il collagene e non determina nessun tipo di reticolazione tra le catene polipeptidiche.

La teoria del semplice deposito fisico, con formazione della guaina polimerica, è stata contrastata da Airoidi <sup>(31)</sup>, osservando al microscopio elettronico campioni di cuoio conciati con olio di merluzzo, in confronto con le corrispondenti pelli in trippa.

Dall'esame delle fibrille di collagene, l'autore arriva alla conclusione che la guaina, ipotizzata da alcuni autori come determinante nel processo di concia, non si rileva affatto, le fibre conciate presentano le stesse striature trasversali di quelle in trippa.

Se fosse presente una guaina di rivestimento, dette striature dovrebbero essere mascherate.

### **Moellon e degtras**

Il moellon è un sottoprodotto nella produzione del cuoio conciato all'olio.

Come si è visto, quando le pelli vengono estratte dalla impregnazione, sono ancora grondanti di olio quindi dopo pressatura liberano una parte di olio in eccesso che costituisce appunto il moellon.

Non è pertanto un olio puro ma una emulsione di acqua in olio, la quantità di acqua è circa il 20%.

L'emulsione risulta stabile per la presenza di acidi grassi e di gliceridi ossidati e polimerizzati che si sono formati durante le prime fasi di concia.

Il moellon si presenta come una crema di color giallo oro, di odore particolare (di pesce ossidato), presenta viscosità maggiore e tinta più chiara dell'olio di partenza utilizzato per la concia.

Il moellon è utilizzato qualche volta nell'ingrasso del cuoio al vegetale, tuttavia viene per lo più mescolato con sego, stearine o altri oli per formare il cosiddetto degtras.

Da questo risulta che il moellon presenta una composizione ben definita, derivando esclusivamente dall'olio utilizzato nella concia, viceversa il degtras può contenere tutte le materie grasse vegetali, animali o minerali.

In effetti anche il moellon può essere sostituito da oli di pesce ossidati, comunemente detti "soffiati", in quanto sono ottenuti per insufflazione di aria; presentano un grado di ossidazione nettamente superiore al moellon ottenuto dalla concia e vengono utilizzati per scopi particolari, raramente sono impiegati nell'ingrasso del cuoio.

## RICETTAZIONI E PROCESSI PRATICI DI CONCIA ALL'OLIO.

Le seguenti formulazioni indicano delle ricette di massima per ottenere dei prodotti conciati all'olio di buone caratteristiche generali.

Le pelli vengono rinverdite, depilate come di consueto.

Dopo calcinaio si procede alla scarnatura ed eventualmente spaccatura, quindi le pelli sono poste in bottale e lavate accuratamente fino ad un pH leggermente rosa alla fenolftaleina.

Si effettua quindi direttamente la macerazione secondo la seguente procedura:

In bottale:

### MACERAZIONE

Prodotti	% Prodotti	t°C	Tempo
Acqua	200	38	
Ammonio Solfato	0.5		
Macerante(1000 uLV)	1		30 min
		sezione rosa alla fenolftaleina, t=35-36°C	
		rotazione totale 2.5-3 ore	
	Lavare per 3 volte a 30°C per 30 minuti fino a colorazione incolore alla fenolftaleina.		

Si effettua quindi una preconcia alla formaldeide .

### PRECONCIA

Prodotti	% Prodotti	t°C	Tempo
Acqua	200	26-30	
Olio piede bue	0.3		10
Formaldeide (sol.40%)	1.33		30
Formaldeide (sol.40%)	1.33		30
Formaldeide (sol.40%)	1.33		60
Sodio Bicarbonato	0.3		20
Sodio Bicarbonato	0.3		60
	La sezione deve essere leggermente rosa alla fenolftaleina		
	Scolare il bagno.		
	Lavare con 200 % di acqua fredda per 10 min		
	Ripetere il lavaggio per 3 volte.		
	Le pelli rimangono in bottale per la notte con l'ultima acqua di lavaggio.		
	Il mattino scolare.		
	Pressare alla pressa idraulica e rasare a 1.4 mm		

Si procede quindi alla concia all'olio.

La preconcia alla formaldeide, in questo caso diventa necessaria per poter rasare le pelli, cosa non possibile sulle pelli in trippa data la bassa temperatura di gelatinizzazione.

Le pelli vengono poste sul tavolo e spalmate con olio di fegato di merluzzo previamente riscaldato a 30°C, in modo che tutta la superficie della pelle assuma la colorazione giallo-bruna caratteristica dell'olio.

Quindi le pelli vengono introdotte in bottale, alto e stretto, e bottalate alla velocità di 17-18 giri/minuto per 2-3 ore con porta chiusa.

Si rileva progressivo riscaldamento delle pelli, quando la temperatura arriva a 33-35°C, si tolgono dal bottale e si raffreddano mettendole a cavalletto molto ben stese.

Le pelli vengono quindi appese in camera di ossidazione (con possibilità di ventilazione), e lasciate asciugare molto lentamente.

Quando la temperatura diminuisce, vengono nuovamente impregnate di olio, follonate in bottale, e appese ad asciugare.

Tale operazione si effettua fino ad un totale di 6-7 volte, o comunque fino a che le pelli hanno assunto in tutta la superficie e in tutta la sezione la colorazione caratteristica dell'olio ossidato.

**E' DA TENER PRESENTE CHE LA TEMPERATURA IN FASE DI OSSIDAZIONE NON DEVE SUPERARE QUELLA DI GELATINIZZAZIONE.**

**PER QUESTO I PRIMI DUE CICLI DI IMPREGNAZIONE-OSSIDAZIONE DEVONO ESSERE EFFETTUATI AD UNA TEMPERATURA DI 30-35°C, EVENTUALMENTE CON VENTILAZIONE FORZATA PER RAFFEREDDARE LE PELLI.**

**GLI ULTIMI CICLI VENGONO EFFETTUATI AD UNA TEMPERATURA DI 35-38°C ANCHE SENZA VENTILAZIONE, DATO CHE VERSO LA FINE DEL PROCESSO LA PELLE E' GIA' PARZIALMENTE STABILIZZATA.**

Alla fine del processo di impregnazione-ossidazione, le pelli vengono messe in pila per 2-3 giorni in modo da completare la reazione dell'olio con il collagene.

Successivamente si procede allo sgrassaggio per eliminare l'eccesso di olio non reagito e i prodotti di degradazione non fissati dal collagene.

Si procede nel modo seguente :

#### LAVAGGIO

Prodotti	% Prodotti	t°C	Tempo
Acqua	300	45-50	
Sodio Carbonato	10		
Tensioattivo Anionico	1		10-12 ore
	Scolare. Lavare con acqua a 45-50°C per 60 minuti		
	Scolare e ripetere il lavaggio fino a bagno pulito		

Le pelli vengono asciugate all'aria per appendimento, quindi ricondizionate e smerigliate da lato carne e da lato fiore su cilindro con polvere a grossezza 100.

Successivamente si procede a lavorazioni di nobilitazione a seconda del tipo di articolo che si vuol produrre.

Ad esempio, per la produzione di GUANTERIA:

Processo	Prodotti	%	t°C	Tempo	Note
Dopo asciugaggio all'aria e smerigliatura, bottalare a secco per 2-3 ore e palissonare					
Pesare, calcolare le percentuali su peso secco.					
SGRASSAGGIO	Acqua	1000	45-50		
	Sodio Carbonato	10			
	Alcool Solfonato	2		45 min	
		Scolare. Lavare con acqua a 45-50°C per 60 minuti.			
		Scolare, lavare con acqua fredda.			
SBIANCA	Acqua	600	35		
	KMnO <sub>4</sub>	1.5		20	
		Controllare il completo assorbimento del permanganato, il bagno rimane relativamente chiaro			
	NaHSO <sub>3</sub>	12			Sciolto 1:10
	HCl	3.5		30 min.	Sciolto 1:10, da aggiungere al bisolfito prima di introdurre in bottale
			controllare che la decolorazione sia completa.		

			Scolare, lavare due volte con acqua fredda		
			Il giorno successivo:		
RICONCIA	Acqua	500	20		
	Allume di Cromo	5		60 min	
			Scaricare senza lavare. Lasciare a cavalletto la notte.		
			Il giorno successivo:		
NEUTRALIZ.	Acqua	100	40-45		
	Tamol NNO	3-4		5	
	Ammoniaca	0.5-1		15	
TINTURA	Colore	1/3		15	
	Colore	1/3		15	
	OPB Solfonato	3		15	
	Colore	1/3		15	
	Ac.Formico	3Colo			Aggiunto in due rate ogni 10'
					Lasiare ruotare per 20' fino ad esaurimento.
		Scaricare, lavare con acqua a 45°C, quindi con acqua fredda.			
		Asciugare all'aria, ricondizionare in segatura, Palissonare a mano.			
		Smerigliare nei due versi.			

Alla fine dare a spazzola una miscela costituita da :

30 litri di acqua  
50 gr di sapone  
150 gr Corialgrund.

Asciugare, stendere. Quest'ultimo trattamento è chiamato vellutina.

La procedura per guanteria descritta è valida nel caso di tinture in toni pastello, non diventa necessaria qualora si vogliono fare tinture in toni scuri.

In tal caso si può evitare il trattamento di sbianca con permanganato di potassio e procedere alla riconcia con allume, tintura e ingrasso come descritto precedentemente.

Da rilevare che un processo come quello indicato non è una concia del tipo 'full oil', dato che è comprensiva di una preconcia alla formaldeide e una riconcia acon allume di cromo.

Per la produzione di quanteria è tuttavia necessario effettuare tali operazioni per conferire al cuoio la necessaria resistenza meccanica e la possibilità di una accurata smerigliatura. Cosa non del tutto possibile su cuoi al puro olio.

Varianti alla formulazione sopra indicata sono numerosi.

Ad esempio è possibile sostituire parte della preconcia alla formaldeide con una aliquota di solfocloruro.

In tal caso è possibile operare nel modo seguente :

## PRECONCIA

Prodotti	% Prodotti	t°C	Tempo
Acqua	200	26-30	
Formaldeide (sol.40%)	1.0		
Sodio Carbonato	0.3		120 min
	La sezione deve essere leggermente rosa alla fenolftaleina		
	Scolare il bagno.		
	Lavare con 200 % di acqua fredda per 10 min		
	Ripetere il lavaggio per 3 volte.		
	Le pelli rimangono in bottale per la notte con l'ultima acqua di lavaggio.		
	Il mattino scolare.		
	Pressare alla pressa idraulica e rasare a 1.4 mm		

Le pelli vengono riportate in bottale, si ricondizionano per rotazione per 30 minuti, quindi si aggiunge una miscela formata da:

Processo	Prodotti	%	t°C	Tempo	Note
CONCIA	IMMERGAN A	15			
	olio di concia	3			
	Sodio Carbonato	3			
	Bastamol	0.3			Miscelare assieme i prodotti.
	Miscela	1/3		45	Aggiungere: a porta chiusa
	Miscela	1/3		45	a porta chiusa
	Miscela	1/3		60	a porta chiusa
					Si lascia ruotare per 2 ore con porta forata, facendo attenzione a che la temperatura non superi i 40°C. Si lasciano le pelli in bottale la notte. Al mattino ruotare ancora 45-60 minuti, quindi scaricare.

Le pelli vengono quindi asciugate per appendimento.

L'asciugaggio non deve essere effettuato in modo completo (solo per la metà), quindi sono poste in pila per 2-3 giorni. (fare le pile a sole 100 pelli per volta).

Le pelli, quindi, vengono poste in bottale e fatte ruotare per 60 minuti con porta forata, quindi vengono asciugate completamente per appendimento.

E' importante controllare che il pH sia nell'intervallo da 5 a 7 e il colore della sezione assuma una colorazione uniforme da giallo a bruno.

Successivamente si effettuano le lavorazioni di sgrassaggio, sbianca e rifinizione come visto precedentemente.

Questa procedura sostituisce gran parte dell'olio di fegato di merluzzo con un solfocloruro che permette di ottenere una concia del tutto simile a quella dell'olio, anche se il tatto risulta meno morbido e più secco.

Una variante nell'incorporazione dell'olio nel cuoio è stata suggerita da Williams e coll.<sup>(37)</sup> secondo il quale, il cuoio preconciato all'aldeide e parzialmente deidratato viene trattato con una miscela costituita da :

- 18 pp di olio di fegato di merluzzo
- 1 pp di acido oleico
- 1 pp di trietanolamina
- 30 pp di acqua

L'emulsione viene incorporata nel cuoio in bottale, l'aggiunta è effettuata in 3 frazioni a distanza di 30-60 minuti una dall'altra.

La rotazione continua finchè tutto l'olio è stato incorporato dalla pelle, dopo di che si procede alla ossidazione dell'olio nelle normali condizioni come precedentemente descritto.  
In tali condizioni è possibile conciare con il 30% di olio calcolato sul peso delle pelli pressate, ovvero con una quantità circa la metà di un normale processo.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1 - CHAMBARD P., B.A.F.C.I.C. 15,78, (1953)
- 2 - EITNER W., Der Gerber 64,243 (1938)
- 3 - CZEPELAK V.G., Oesterr.Leder-Ztg, 8, 270, (1953),
- 4 - CZEPELEK V.G., Oesterr. Leder-Ztg, 7, 89, (1952).
- 5 - HILDITCH T.P., The Chemical Consitution of Natural Fats, Ed.Chapmann Hall, 1949
- 6 - CZEPELAK V.G., SAGOSCHEN J, Oeterr. Leder Ztg. N.1, 6. 1954
- 7 - KUNTZEL A., Das Leder 2,196, (1951)
- 8 - AIROLDI R., Bollettino dei laboratori Chimici Provinciali Bologna, N°1, 1954
- 9 - PRESSLEY T.A., J.S.L.T.C. 32, 410, (1948).
- 10 - AIROLDI R., La Chimica e l'Industria 3, 213, (1957).
- 11 - FAHRION W., Z.Angew.Chem. 16,665 (1903)
- 12 - FAHRION W., "Neuere gerbemethoden una Gerbteorien", Brauschweig, Vieweg, (1915)
- 13 - GARELLI F., APOSTOLO C., Collegium ,425 (1913)
- 14 - ZAGANIARIS J.N., Practica 11,24 (1936), da J.A.L.C.A. 26 (1938).
- 15 - MEUNIER L., Chimie Industrie 1, 71 e 272 (1918)
- 16 - MATHUR B.N., J.Am.Leather Chemists Ass. 22,2 (1927)
- 17 - LI Y.H., J.Am.Leather Chemists Ass. 22,380 (1927)
- 18 - CHAMBARD P., MIACHALLET J., J.Intern.Soc.Leather Trades Chem. 11,559(1927)
- 19 - PEDERSEN J.W., GLAVIND J., Acta Chem.Scand., 6, 451 (1952)
- 20 - PEDERSEN J.W., GLAVIND J., Acta Chem.Scand., 6, 453 (1952)
- 21 - IMMENDORFER E., Das Leder 1,39 (1950)
- 22 - IMMENDORFER E., Das Leder 4,229 (1953)
- 23 - FARMER ,E.H., Isomerisation of Oil . J.O.C.C.A , 31, 93 (1948)
- 24 - SALWAY A.H.,J.Chem.Soc., 109,138,(1916),
- 25 - KUNTZEL A., NUNGESSER T., Das Leder 2,233, (1951),
- 26 - GUSTAVSON K.H., 'The Chemistry of Tanning Processes', Acad.Pres., n.y., pag.300(1956),
- 27 - NAYUDAMMAY., Bull.Central Leather Research Inst.Madras, 6, 577, 1960.
- 28 - TAYLOR C.J.A., Paint Technlogy manual. Pag.30, (1962).
- 29 - AIROLDI R., Rassegna di Chimica, 1, 3, (1961),
- 30 - AIROLDI R., La Chimica e l'Industria, 39, 283, (1957),
- 31 - AIROLDI R., La Chimica e l'Industria, 40, 1, (1958).
- 32 - WILLIAMSON I., The Role of peroxides in Polimerizzzzation, J.O.C.C.A., 32, 579, (1949)
- 33 - WILLIAMSON I., Some aspects of Oxidation of the dryng oil, J.O.C.C.A., 28, 137, /1951)
- 34 - BIENKIEWICZ K., Phisical Chemistry of Leather Making. p.383, Krieger Publishing Co.,1983
- 35 - CLAKRABORTY A., J.I.L.T.A., II, 223 (1963).
- 36 - GANSSEER A.,Manuale del Conciatore, HOEPLI, pag.272, (1949)
- 37 - COSTANZA G., Il Tecnico Operaio Conciatore e Pellicciaio, HOEPLI, pag.204,(1963).
- 38 - WILLIAMS-WYRM D.A., J.Soc. Leather Trade's Chem., 53,317-322 (1969).

## Da vedere

- ELSINGER P., Das leder, 15,289,(1964)
- Langhe j.,Pauckner w., das leder, 30, 152, (1979).