

LA MACERAZIONE

1 - SCOPO DELLA MACERAZIONE

La macerazione è un'operazione che si effettua sulle pelli in trippa con l'impiego di enzimi proteolitici, allo scopo di allentare la struttura fibrosa e di rimuovere le proteine non collageniche quali i proteoglicani, i residui cheratinosi dell'epidermide e dei peli, in modo da ottenere un fiore pulito e l'apertura del tessuto fibroso che diventa così più permeabile e più facilmente raggiungibile dai prodotti concianti,

2 - AZIONE DEGLI ENZIMI SULLA PELLE

A seconda della loro specificità gli enzimi sono in grado di agire nelle zone telopeptidiche del collagene prima o dopo il legame trasversale, allentando o mantenendo intatto il legame delle molecole del collagene tra loro. L'idrolisi della zona telopeptidica porta ad un rilassamento delle fibre collageniche ad un miglioramento della morbidezza, dell'elasticità e della finezza del fiore. Anche la rottura, entro certi limiti, dei legami intermolecolari del lato terminale C tra il tropocollagene ed il collagene, risulta vantaggiosa per l'apertura della struttura fibrosa, purché non si arrivi alla scissione completa di entrambe le estremità.

Le proteasi normalmente utilizzate nella macerazione agiscono generalmente sulle zone telopeptidiche senza intaccare il collagene, se però il collagene è stato degradato o parzialmente denaturato da fenomeni putrefattivi o da un calcinaio troppo spinto, è facilmente degradato ed è sensibile anche a queste proteasi che possono, nei casi più gravi, sciogliere completamente le fibre collageniche.

Il collagene naturale è sufficientemente resistente all'azione dei prodotti enzimatici impiegati nella macerazione, ma può essere più o meno degradato dopo il calcinaio. L'azione degli enzimi diventa particolarmente energica quando il collagene è stato denaturato da fenomeni putrefattivi, con effetti dannosi sul fiore (bassi di fiore, sfioratura) e sul derma - diminuzione della resistenza alla trazione e allo strappo-, dove si può giungere, nei casi più gravi, anche alla completa solubilizzazione delle fibre dermiche. Il danneggiamento del fiore è sempre legato alla rottura e all'asportazione della tripla elica.

L'attacco enzimatico sulla tripla elica del collagene viene evidenziato dalla presenza nel bagno di macerazione di idrossiprolina, mentre la tirosina è indicativa dell'idrolisi della zona telopeptidica, per l'elastina si determinano invece i gruppi terminali amminici rilasciati dall'enzima. Il rilascio di idrossiprolina è proporzionale all'attività del macerante ed alla durata della macerazione e, in condizioni normali, deve essere alquanto limitato e comunque inferiore all'1% anche dopo quattro ore di macerazione. Si è osservato che la degradazione del collagene aumenta con la durata della macerazione ed è più elevata nelle prime fasi del processo. Secondo i dati rilevati da Christner, dopo due ore di macerazione, le proteasi batteriche determinano un maggior allentamento della struttura collagenica rispetto a quelle pancreatiche.

Dopo il calcinaio rimangono tracce di proteoglicani che sono distribuiti su tutto lo spessore della pelle. I maceranti sono in grado di degradare il nucleo proteico ancorato sulla superficie delle fibre portandolo in soluzione e di intaccare le pareti delle ghiandole sebacee ed il citoplasma delle cellule adipose favorendo la fuoriuscita dei grassi e la loro emulsionabilità.

Il collagene dopo il trattamento enzimatico può essere sciolto più facilmente dai prodotti liotropici quali il cloruro di calcio.

La macerazione è quindi un'operazione molto delicata che va controllata con molta attenzione in modo che non si verifichi una eccessiva solubilizzazione del collagene, ma solo l'allentamento della struttura fibrosa e l'eliminazione di tutti i componenti non collagenici.

I maceranti pancreatici sono molto più specifici nei confronti delle proteine rispetto agli enzimi batterici. Entrambi sono comunque in grado di agire sul nucleo proteico dei proteoglicani che così si sciolgono nel bagno di macerazione.

La tripsina rimuove anche il collagene tipo XII che si trova sotto forma di filamenti sottili che collegano le fibrille del collagene I/III/V e che possono essere di ostacolo alla penetrazione dei concianti. La chimotripsina può scindere i legami trasversali del telopeptide carbonilico.

I maceranti pancreatici puliscono molto meglio il fiore di quelli batterici dalle sostanze amorfe che lo rivestono: le fibrille del fiore si presentano al microscopio elettronico molto più libere e separate tra loro quando si macera con enzimi pancreatici che non con quelli batterici.

Le pelli macerate con proteasi batteriche si distinguono per la loro elevata morbidezza, ma risultano meno piene e di minore spessore, inoltre degradano maggiormente l'elastina ed il collagene con conseguenze che possono essere negative per il fiore che sul finito risulta più ruvido e con tendenza alla soffiatura soprattutto sui fianchi.

Le pelli macerate con maceranti pancreatici hanno il fiore più fermo, sono molto più piene, pienezza che mantengono anche dopo una macerazione prolungata.

E' sorprendente, comunque che, nonostante l'energico attacco al collagene da parte delle proteasi batteriche, la resistenza alla trazione e alla lacerazione sia, se non invariata rispetto ai maceranti pancreatici, migliorata. Ciò potrebbe essere spiegato con la maggiore degradazione dell'elastina, che determina non solo un fiore più piatto anche un maggiore spessore del corio.

	MACERANTE PANCREATICO	MACERANTE BATTERICO
Degradazione Elastina %	0	95
Spessore Fiore mm	0.48	0.38
Resistenza Strappo Kg/mm	3.1	4

Per quanto riguarda l'elastina c'è da osservare che la struttura c'è da osservare che la sua struttura non viene influenzata dalle operazioni conciarie. Anche macerando per alcune ore con maceranti arricchiti di elastasi non si riesce ad eliminare completamente l'elastina dalle pelli. La degradazione dell'elastina porta comunque ad eliminare le rughe dal collo e ad ottenere cuoi con fiore più piatto e pelli con maggior spessore del corio e con maggior resistenza alla trazione soprattutto nei pellami sottili quali quelli destinati all'abbigliamento e all'arredamento. L'elastina è anche un componente delle vene per cui una degradazione eccessiva porta ad un afflosciamento del tessuto venoso e la comparsa del disegno della venatura. Conciando l'elastina con tannini vegetali, si nota un indurimento della struttura del fiore, sembra però che la degradazione dell'elastina non sia il presupposto fondamentale per ottenere un cuoio morbido e rilassato ed un fiore più elastico. Infatti sono le pelli macerate con maceranti pancreatici, che degradano in minor misura l'elastina rispetto a quelli batterici, che mostrano la maggior elasticità del fiore. Nel caso poi del cuoio da suola, la macerazione spesso non viene fatta o si macera a freddo con maceranti a bassa unità enzimatica.

Le cheratine ed i residui dei peli non vengono intaccati dagli enzimi maceranti, la tripsina e la chimotripsina sciolgono comunque le proteine della lamina lucida tra la membrana plasmatica e la membrana basale, favorendo così il distacco dell'epidermide dal fiore. I residui piliferi vengono eliminati meccanicamente per sfregamento, azione favorita dal rilassamento dello strato papillare.

I maceranti pancreatici possiedono anche un effetto sgrassante, ad opera delle lipasi presenti, favorito dalla degradazione delle pareti delle ghiandole adipose e del citoplasma delle cellule adipose che consentendo la fuoriuscita del grasso che viene idrolizzato dalle lipasi ed emulsionato dai tensioattivi.

3 - FATTORI CHE INFLUENZANO LA MACERAZIONE.

Come in tutti i casi in cui si impiegano gli enzimi, anche la macerazione è influenzata principalmente dal pH, dalla temperatura e dal tempo di macerazione. Non si può però non tener presente anche il tipo di pelle, la qualità, le condizioni di conservazione, l'articolo che si intende produrre, nonché i trattamenti preliminari a cui è stato sottoposto. Modificando soprattutto la temperatura ed il pH del bagno rispetto ai valori ottimali di attività si può ridurre in maniera notevole l'efficacia della macerazione e può essere necessario aumentare la quantità di macerante per ottenere lo stesso effetto. Mentre per quanto riguarda il pH c'è la tendenza a portarsi verso i valori ottimali, per la temperatura non si superano quasi mai i 37°C e spesso si tende ad abbassarla proprio per ridurre l'aggressività del macerante nei confronti del fiore soprattutto quando si macerano pelli con fiore fino e delicato quali le pelli di vitello.

Abbassando la temperatura da 35 a 25°C si dimezza l'attività del macerante.

Durante la macerazione bisogna portare il pH del bagno e della pelle in corrispondenza ai valori ottimali di attività enzimatica.

Il pH è mantenuto costante dalla presenza nel bagno di macerazione dai sali tampone. Con i maceranti pancreatici e batterici il pH è compreso tra 7 e 8,5 e la temperatura tra i 25 e i 37°C, mentre con le proteasi fungine acide, a seconda dell'enzima, si lavora a pH tra 3 e 5,5 e a temperatura tra 18 e 20°C; a pH 5-5,5 si ottengono cuoi più morbidi mentre bagni più acidi (pH 3-4) si favorisce la fermezza del fiore.

La pulizia del fiore, in questi casi, è favorita dalla decalcinazione con cloruro di ammonio, dall'aggiunta di sale nel bagno di macerazione e dall'acidificazione con acidi arilsolfonici o da acidi alfaossicarbossilici quali l'acido alfaossibutirrico.

Tipo macerante	pH	Temperatura
Pancreatici	8-8,5	30-37
Batterici	7-8	30-35
Fungini	3-6	18-30

Tab. Valori ottimali di impiego dei diversi maceranti.

Da tenere presente che quando si macera con pancreatina il valore ottimale di macerazione si trova in ambiente alcalino (pH 8-9) e le fibre collageniche sono ancora gonfie e turgide, quindi molto sensibili. In queste condizioni il macerante pancreatico può essere troppo aggressivo sul fiore, soprattutto quando si macerano pelli di vitello con fiore fine e delicato, per cui conviene, oltre a ridurre il pH a 8, anche abbassare la temperatura del bagno a 30-32°C riducendo l'attività del macerante del 20-25%.

Pelli che hanno subito un calcinaio breve con molto solfuro e poca calce sopportano meglio una macerazione prolungata e più energica rispetto alle pelli calcinate con molta calce.

La durata della macerazione dipende dal tipo di pelle e di articolo che si intende produrre e può variare da 30-40 minuti fino a 2 ore, ed in qualche caso può protrarsi anche per tutta la notte.

Macerare uniformemente le pelli è quasi impossibile data la diversa struttura dell'intreccio fibroso che caratterizzano le diverse zone della pelle. La struttura fortemente intrecciata del groppone si oppone alla penetrazione dell'enzima sia dal lato carne che da fiore, mentre penetra di più nei fianchi. Le pelli bovine spaccate e le ovicaprine possono essere completamente attraversate dall'enzima nell'arco di due ore, mentre con le pelli bovine pieno spessore l'enzima non raggiunge mai gli strati più interni. In ogni caso lo strato papillare viene completamente attraversato dall'enzima. Aumentando la durata della macerazione e la concentrazione dell'enzima si può ottenere una maggior penetrazione all'interno della pelle. Bisogna controllare molto bene l'effetto sulla pelle in modo da non macerare eccessivamente il fiore ed i fianchi.

4 - MODALITA' OPERATIVE

Possiamo classificare la macerazione sulla base dei valori ottimali del pH dell'attività dei maceranti in:

- macerazione con maceranti neutri
- macerazione con maceranti acidi

Macerazione con maceranti neutri

E' il classico sistema di macerazione delle pelli in trippa che si effettua con proteasi neutre o leggermente alcaline a pH 7-8 impiegando maceranti pancreatici, batterici o misti pancreatici/batterici e fungini.

La macerazione viene effettuata normalmente nello stesso bagno di decalcinazione ma può essere fatta anche in un bagno nuovo. In ogni caso la temperatura deve essere compresa, a seconda dei casi, tra 30 e 37°C. Nel caso di macerazioni molto prolungate, come nel caso di pelli per guanteria, che si protraggono per tutta la notte, o per pelli per suola, la temperatura deve scendere a 20-25°C. Il rapporto bagno, riferito al peso trippa, può variare dal 100%, per pelli bovine, fino al 300-500% per pelli più leggere.

E' molto importante mantenere costante la temperatura del bagno e controllare sia il pH del bagno che quello della pelle con la fenoltaleina.

L'aggiunta del macerante va effettuata dopo la decalcinazione quando si è raggiunto il giusto equilibrio tra il pH del bagno e quello della pelle che è indicativo del grado di decalcinazione raggiunto. Nel caso di pelli destinate alla calzatura si usano generalmente maceranti a base pancreatico o misti pancreatico-batterici, e si inizia la macerazione quando all'interno della pelle la reazione è ancora alcalina (colorazione leggermente rosa alla fenoltaleina). In questo caso una decalcinazione completa non è necessaria, soprattutto se si deve ottenere un articolo fermo e puntante. Macerando pelli di vitello con fiore particolarmente delicato conviene che la temperatura del bagno si sui 30-32°C, e ridurre così l'aggressività. Usando maceranti in polvere, ricchi di sali ammoniacali, si ha inizialmente un leggero abbassamento del pH e quindi una minore aggressività del macerante nei confronti del fiore, mentre con i maceranti concentrati e quelli liquidi conviene aggiungere prima del macerante anche una parte di decalcinante per abbassare il pH. Nel corso della macerazione i sali tampone continuano la decalcinazione della pelle anche all'interno per cui a fine macerazione il pH del bagno e della pelle può essere leggermente diverso da quello iniziale.

Nel caso in cui si voglia produrre pelli morbide (arredamento, abbigliamento, ecc.) conviene decalcinare più a fondo prima di aggiungere il macerante (sezione incolore alla fenoltaleina)

La quantità di macerante da impiegare dipende sia dall'attività del macerante, dall'articolo che si intende produrre e dalla durata della macerazione.