



Colori, Arte e Sostenibilità: l'indaco

ANNA MARIA MADAIO

Docente di Chimica Organica e Biochimica
IIS «Basilio Focaccia» Salerno



Introduzione

- Nella mia relazione mostrerò una serie di attività laboratoriali sul colorante indaco svolte in orario curriculare nell'ambito della **Chimica Organica e Biochimica** che, partendo dai concetti di base della disciplina, affrontano tematiche trasversali e transdisciplinari che vanno dalla chimica dell'arte alla chimica sostenibile.
- Le attività presentate sono state realizzate nel corso degli anni scolastici e via via implementate grazie al coinvolgimento attivo degli studenti i quali, recependo lo stimolo dell'insegnante, attraverso ricerche e approfondimenti individuali e di gruppo, hanno dato slancio alla realizzazione di ulteriori attività
- Le attività possono essere trattate singolarmente in UDA e adattate al corso di studi (liceo o tecnico) e all'anno di frequenza degli studenti, in base al livello di approfondimento che gli si vuole dare.

OBIETTIVI DIDATTICI E CULTURALI

- Sviluppare un approccio multidisciplinare nell'ambito delle discipline **STEAM (Scienza, Tecnologia, Ingegneria, Arte e Matematica)**
- Trattare tematiche connesse con gli Obiettivi dell'**Agenda 2030** per educare allo Sviluppo Sostenibile
- **Collegare la chimica con la natura, con l'arte e la storia**
- Collocare le scoperte scientifiche e tecnologiche in una dimensione storico-culturale
- Sviluppare capacità di autonomia di ricerca, studio e approfondimento delle tematiche trattate
- Sviluppare competenze digitali

CONCETTI BASE SVILUPPATI

- Sostanze naturali e di sintesi
- Solubilità, soluzione e sospensione (*Coloranti, pigmenti e lacche*)
- Legami chimici e interazioni molecolari
- Proprietà acido base delle molecole organiche.
- Reattività delle molecole organiche
- Interazione luce materia/Teoria del colore
- Bilanciamento di equazioni chimiche e calcoli stechiometrici



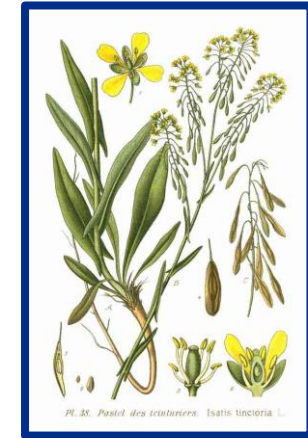
Metodologia

- Lezioni frontali. Cooperative learning, Lavori di gruppo, Peer to peer e tutoring, Didattica laboratoriale, Didattica digitale.
- Gli argomenti specifici delle tematiche trattate sono stati introdotti anche tramite la proposta di articoli o video, stimolando negli studenti spunti di riflessione e discussione.
- In una fase successiva, gli studenti, tramite ricerche sul web hanno approfondito gli argomenti teorico-pratici, contribuendo anche alla ricerca dei protocolli di laboratorio da utilizzare.
- Produzione di elaborati multimediali e disseminazione delle attività svolte.

Coloranti fino alla prima metà del XIX secolo

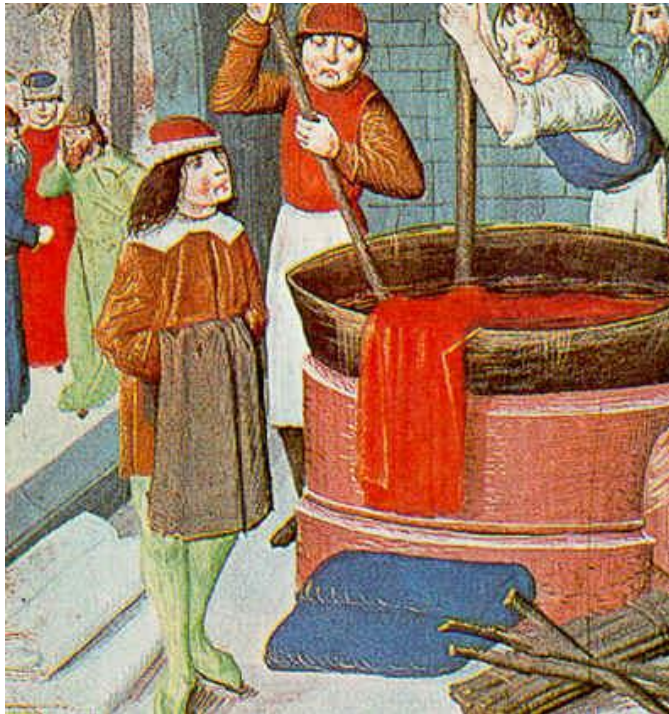
Fino alla prima metà del XIX secolo, i coloranti venivano estratti da fonti naturali (vegetali, animali e minerali) e utilizzati per tingere tessuti o dipingere tele.

- **Blu**: dalle foglie dell'indaco (*Indigofera tinctoria*) e del guado (*Isatis tinctoria*),
- **Rosso**: dalle radici essiccate della robbia (*Rubia tinctorum*)
- **Giallo**: dalle infiorescenze della reseda (*Reseda luteola*)
- **Rosso scarlatto**: dalle femmine delle cocciniglie (*Dactylopius coccus*)
- **Porpora**: dalle ghiandole di molluschi del genere *Murex*



Coloranti fino alla prima metà del XIX secolo

I pittori preparavano da soli i pigmenti organici e minerali necessari per realizzare le loro opere, diventando maestri non solo nel dipingere un quadro ma anche nella produzione autonoma di tutti i colori utilizzati.

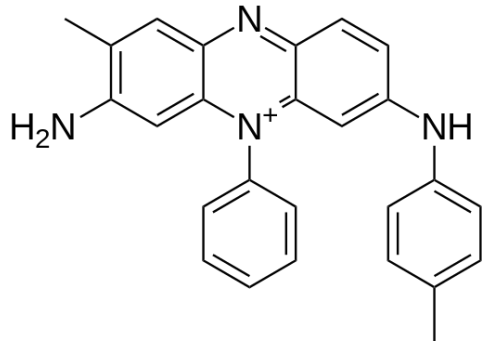


Omne Bonum (Circumcisio-Dona Spiritui Sancti)
1360-75 Manuscript (MS Royal 6 E VI) British Library, London



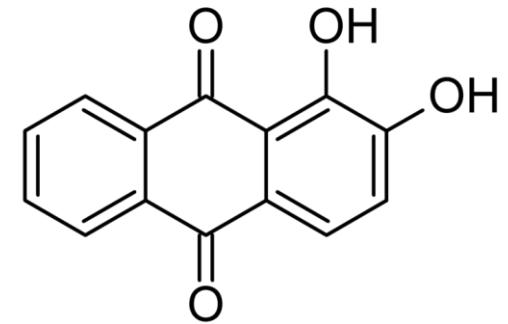
*La pittrice TIMARETE e, dietro di lei, un
aiutante che macina e prepara i colori. Da un
manoscritto miniato del 1403.*

Coloranti dalla seconda metà del XIX secolo



1856 William Henry **Perkin** scopre per caso il primo colorante sintetico la "**Malveina**" (colore violetto) cercando di sintetizzare la chinina per la cura della malaria.

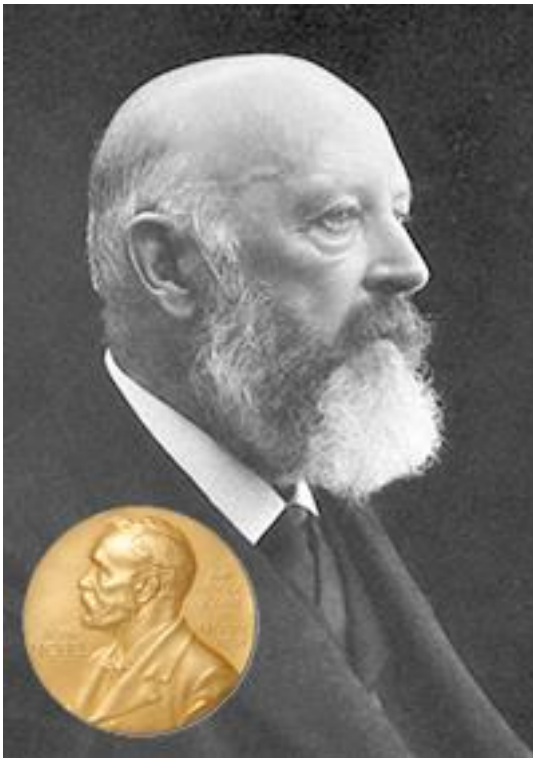
1868 Graebe, Liebermann e **Perkin** sintetizzano l'**alizarina** (colore rosso). Per la prima volta un colorante vegetale (da *Rubia tinctorum*) veniva sostituito da un identico sintetico.



1862 Johann Peter **Griess** sintetizza per la prima volta un colorante azoico

Coloranti dalla seconda metà del XIX secolo

1878 Adolf von Baeyer (premio Nobel per la chimica nel 1905) sintetizza l'indaco



1897 Comincia la produzione su scala industriale dell'indaco di sintesi (BASF) che soppiantò nel giro di qualche decennio l'uso dell'indaco di origine naturale.

Oggigiorno l'indaco è soprattutto di origine sintetica



Produzione, a livello mondiale, circa **17000 tonnellate all'anno**

L'indaco è il colorante tipico dei blu-jeans.

Classificazione dei Coloranti: struttura chimica

COLORANTI AZOICI

Sono coloranti caratterizzati dalla presenza nella molecola di uno o più gruppi cromofori $-N=N-$. Nella molecola possono essere presenti anche numerosi gruppi azo, si distinguono così coloranti mono-, di- e triazoici.

COLORANTI DEL TRIFENILMETANO

Costituiscono una classe molto numerosa di sostanze coloranti caratterizzate dalla presenza nella loro molecola di tre gruppi aromatici uniti allo stesso atomo di carbonio

COLORANTI INDIGOIDI

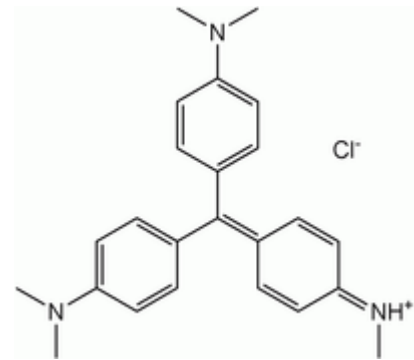
Il nome è dovuto all'indaco, colorante naturale caratterizzato da un cromoforo in cui X è un gruppo aromatico più o meno complesso.

Rispetto al doppio legame può essere individuato un piano di simmetria e quindi i coloranti si possono distinguere in simmetrici ed asimmetrici, a seconda che X sia uguale da entrambe le parti o diverso.

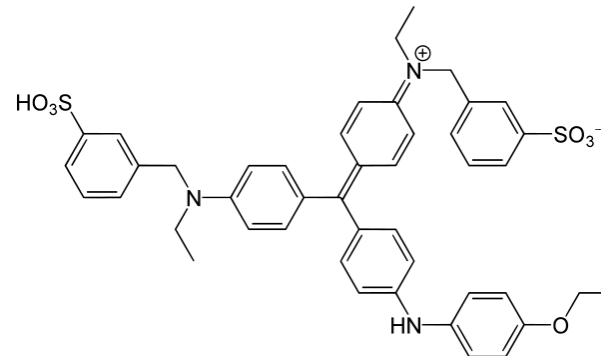
COLORANTI ANTRACHINONICI

I coloranti di questa classe contengono il cromoforo antrachinonico inserito in un sistema più o meno complesso

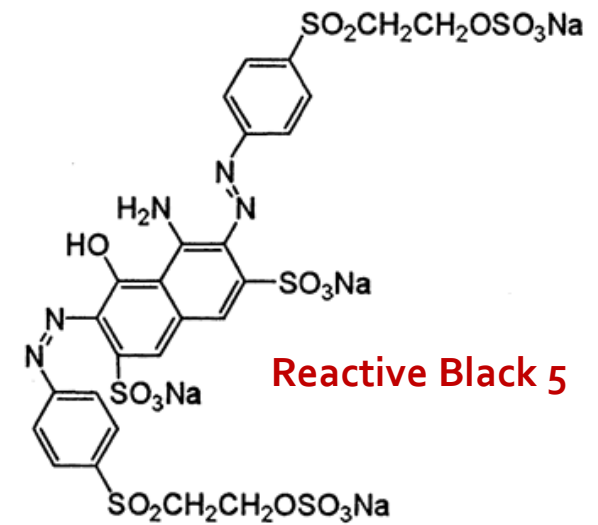
Classificazione dei Coloranti: struttura chimica



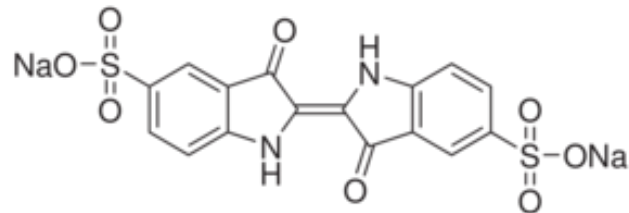
Cristalvioletto



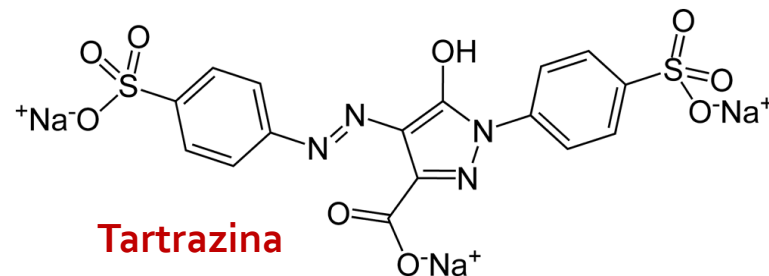
Comassie Brilliant Blue R



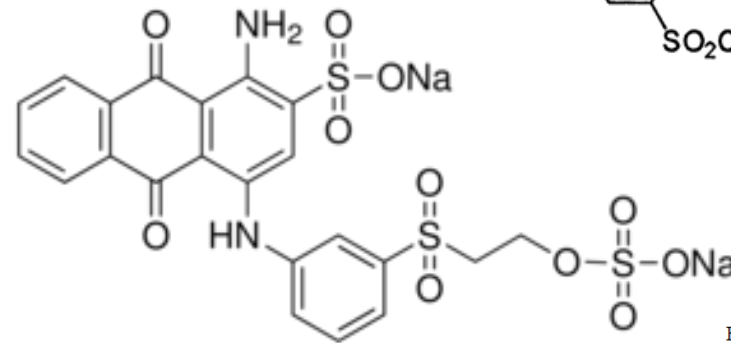
Reactive Black 5



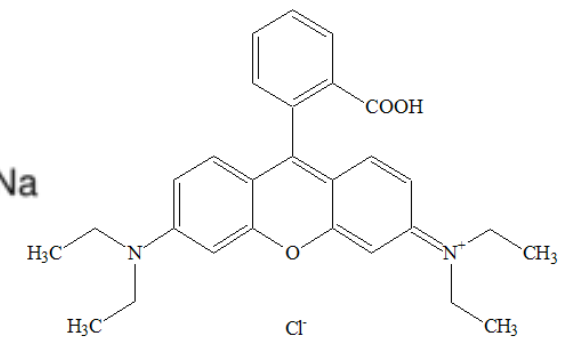
Indigo Carmine



Tartrazina



Remazol Brilliant Blue R



Rodamina B

Coloranti di sintesi e ambiente

La messa a punto di efficienti processi di sintesi ha consentito di ottenere, con ridotti costi di produzione, coloranti in grosse quantità e con svariate sfumature di colore, tanto da ridurre drasticamente l'utilizzo di coloranti naturali in tutte le loro svariate applicazioni, generando nel contempo problemi di varia natura sulla salute e sull'ambiente.

- **Tossici, mutageni, cancerogeni e teratogeni** per molti organismi
- **Resistono ai convenzionali metodi di trattamento dei reflui**
- Derivano da risorse non rinnovabili
- **Persistono nell'ambiente** causando:
 - inquinamento estetico
 - eutrofizzazione
 - perturbazione della vita acquatica
 - impatto sulla salute umana (effetti acuti/cronici)



Coloranti di sintesi e ambiente

La produzione annua di coloranti di sintesi è stimata superiore a **1 milione di tonnellate** di cui il 60% consumato dall'industria tessile. Di questo il 10% viene perso durante la lavorazione delle fibre e si ritrova nei reflui!

*I **reflui dell'industria tessile**, contenendo elevate concentrazioni di coloranti, sali e metalli pesanti sono considerati **tra i più inquinanti dei settori industriali**!*



Coloranti di sintesi e ambiente

- Un ritorno all'utilizzo dei coloranti naturali nel rispetto della sostenibilità ambientale ed economica, può consentire di riportare pratiche antiche e tradizione in un settore in cui negli ultimi anni predomina la chimica di sintesi. Inoltre si consente la promozione e la riacquisizione di conoscenze e competenze trasversali lungo tutta la filiera della tintura e della pittura, a partire dalla produzione dei coloranti naturali fino all'applicazione vera e propria in campo artistico e tessile.



- *Favorire la transizione verso l'economia circolare*
- *Favorire l'utilizzo di risorse rinnovabili*
- *Garantire modelli sostenibili di produzione e di consumo*



Il colorante Indaco

Proposta del docente:

- Sintesi dell'indaco
- Studio del meccanismo di reazione
- Calcolo della resa di reazione
- Caratterizzazione: IR e UV

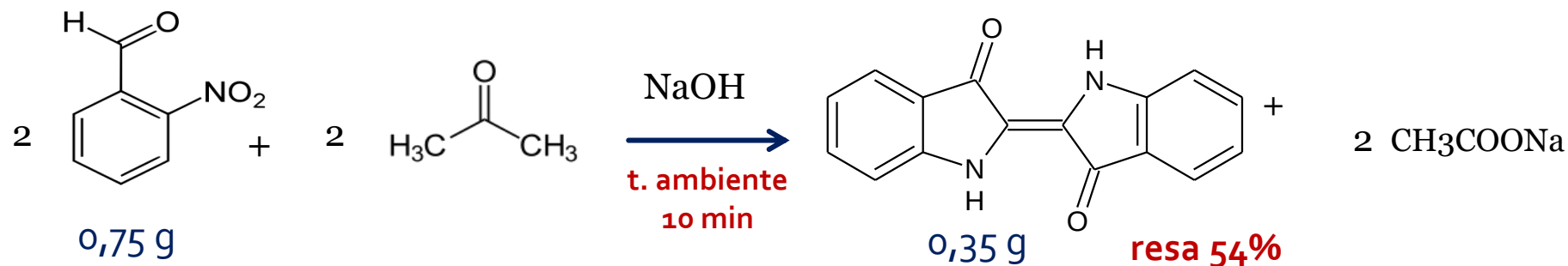
Lavoro degli studenti:

- Relazione di laboratorio individuale
- Approfondimenti vari
- Produzione di materiale multimediale sull'attività svolta



Il colorante Indaco: sintesi

- Disciogliere in una beuta da 50 ml: 0,75 g di o-nitrobenzaldeide e 10 ml di acetone.
- Aggiungere 5 ml di acqua distillata e 4 ml di una soluzione 1 M di NaOH.
- Agitare manualmente la miscela di reazione per 2-3 minuti e si lascia riposare per altri 5 minuti
- Filtrare il prodotto su buckner e si lava con acqua ed etanolo
- Seccare in stufa il residuo sul filtro e determinare la resa.



1878 prima sintesi dell'indaco Adolf von Baeyer ; 1882 seconda sintesi più semplice Baeyer e Drewson usata a livello industriale

Il colorante Indaco: approfondimento

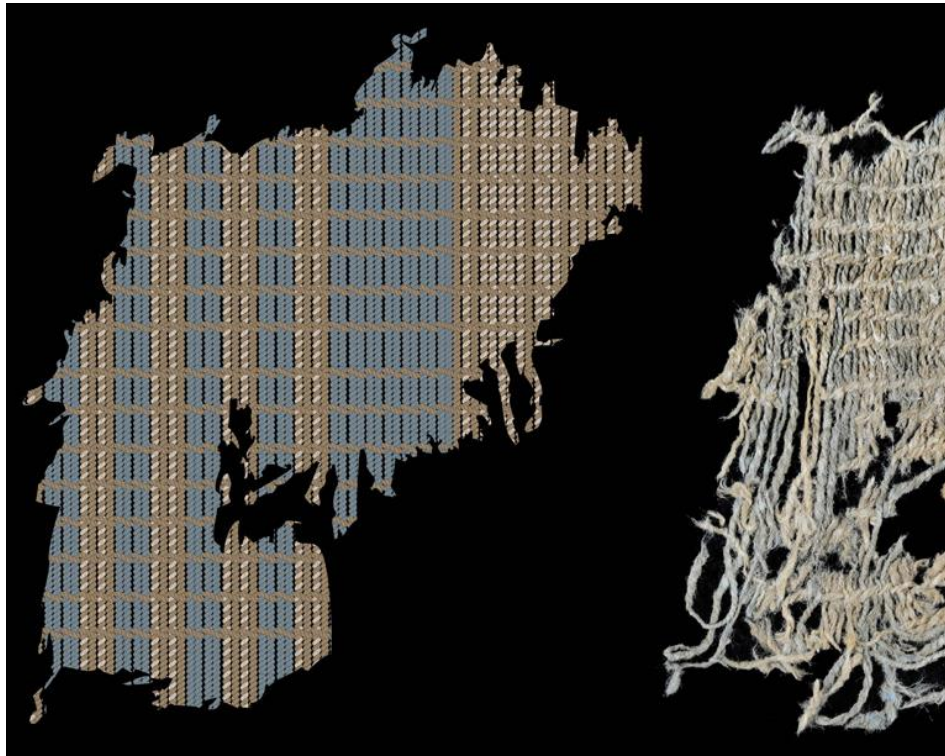
Approfondimento degli studenti:

- Storia del colorante indaco
- Arte pittorica e indaco
- Pianta tintoria
- Metodica di estrazione
- Tintura tessile con l'indaco
- Indaco e sostenibilità



Storia del colorante indaco

- 6000 anni fa in Peru'



Jeffrey C. Splitstoser et al. Sci Adv 2016;2:e1501623

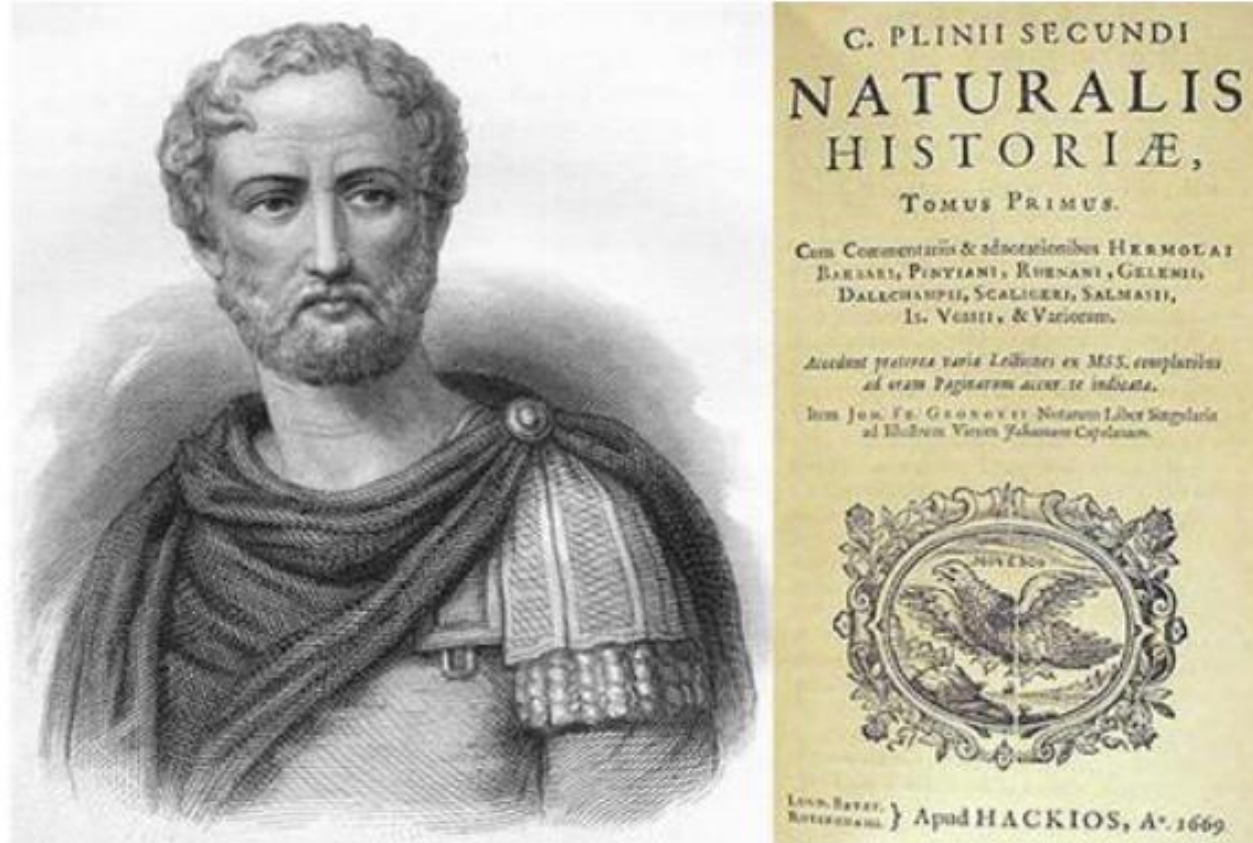
Copyright © 2016, The Authors

ScienceAdvances
MAAS

- 4400 anni fa in Egitto



Storia del colorante indaco

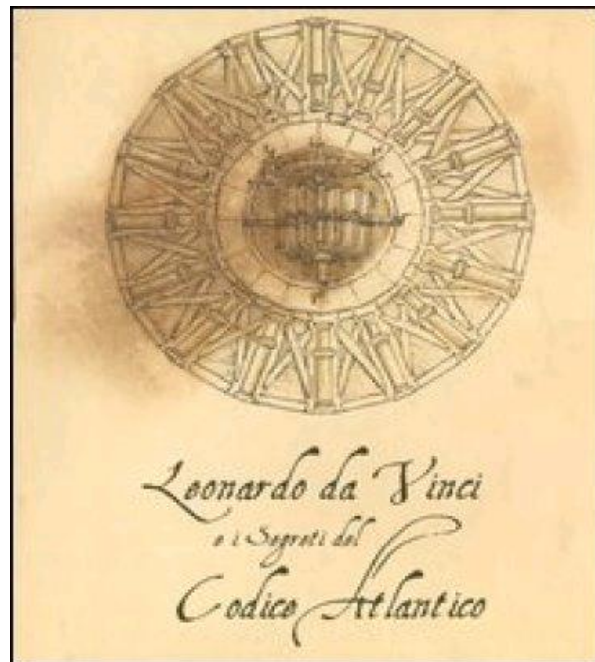


Primo secolo d.C. Plinio il Vecchio XXXV libro Enciclopedia Naturalis Historiae

*...i colori poi sono austeri o floridi; l'una e l'altra qualità si ha per natura o per mistura. Sono floridi – e il committente li somministra a sue spese all'artista– il minio, l'armenio, la cinnabaris, la crisocolla, **l'indico**, il purpurisso; gli altri sono austeri: Di tutti i colori alcuni si trovano allo stato naturale, altri si fabbricano...*

Storia del colorante indaco

Ricetta "per fare l'*indaco*"



...*Per fare indaco.* Togli fiori di guado e amido per ugal parte e impasta insieme con orina e aceto e fanne un migliaccio e seccalo al sole e se pendessi in bianco rimetti più fiori di guado rimpastando in modo sia iscuero a tuo modo di colore...

Arte pittorica e indaco

Usato da grandi Maestri Pittori



Peter Paul Rubens («Discesa dalla Croce», 1611-1614)



Jan Vermeer («Cristo con Maria e Marta», 1656)

Arte pittorica e indaco



Raffaello («La Trasfigurazione di Cristo»)



Piero della Francesca («La Madonna del parto »)

Arte pittorica e indaco

Vincent van Gogh



«Notte stellata sul Rodano», 1888



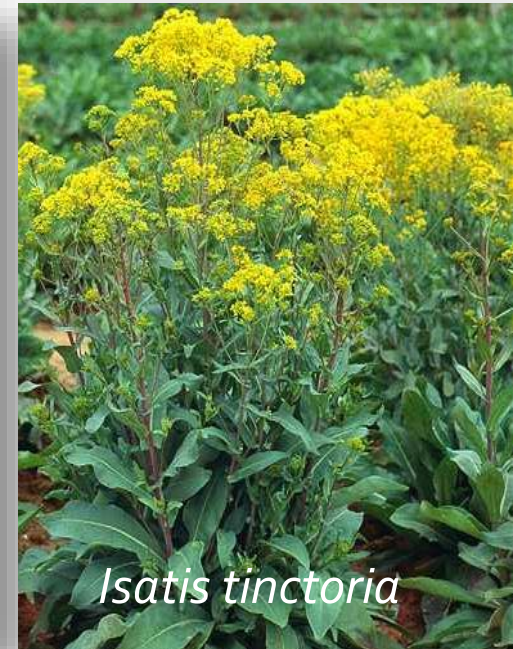
«Notte stellata», 1889

La pianta tintoria

- *Isatis tinctoria* (guado) è stata presente in Europa durante tutto il Medioevo ed il Rinascimento. La coltivazione ed il commercio del pigmento fresco fecero la fortuna di numerose città europee come **Urbino** e **San Sepolcro** in Italia e **Tolosa** in Francia.
- Nel XVI secolo il guado viene soppiantato dall'*Indigofera tinctoria*, una pianta proveniente dalle Indie che presentava rese nettamente superiori, migliore uniformità cromatica e maggiore facilità di lavorazione.
- Agli inizi del XIX secolo col blocco dei rapporti commerciali con l'Inghilterra disposto da Napoleone, **Blocco continentale (1806)**, si interrompe l'importazione dell'indaco rendendo necessario recuperare le tecniche, ormai desuete, di estrazione del pigmento blu da piante locali.



Indigofera tinctoria



Isatis tinctoria

Estrazione dell'Indaco dalle piante

- Ricerca protocollo di estrazione
- Reperimento piante tintorie fresche
- Reperimento semi *Isatis tinctoria*



Sperimentazione di coltivazione di *Isatis tinctoria* (guado) e estrazione del pigmento indaco in collaborazione con

Collegio dei Periti Industriali e Periti Industriali Laureati della Provincia di Salerno

Antichi metodi di estrazione del pigmento blu (da *Isatis tinctoria*)

- Le foglie di guado venivano pestate con apposite **macine** scanalate
- La pasta così ottenuta veniva lasciata fermentare per un paio di settimane su graticci o su un piano inclinato
- Successivamente la pasta veniva modellata in pani o palle (**coccagne**) che, spesso rigirati, venivano lasciati fermentare ulteriormente in luoghi ariosi e ombreggiati
- Dopo alcune settimane, diventati ben duri, i pani venivano **sbriciolati in acqua e urina** e lasciati macerare per almeno quindici giorni.
- A fine macerazione, la pasta di guado veniva essiccata e ridotta in polvere, quindi venduta ai tintori.



Antichi metodi di estrazione del pigmento blu (da *Indigofera tinctoria*)

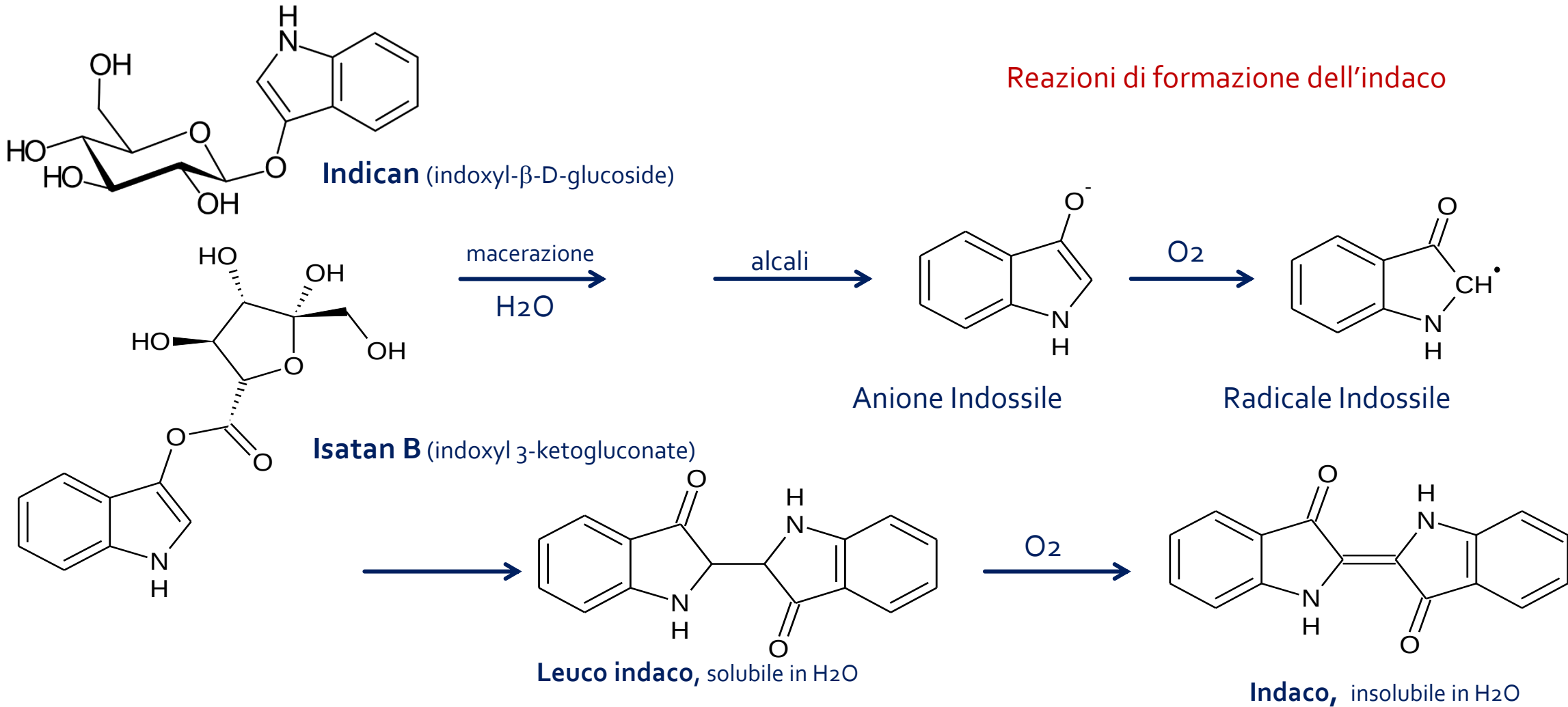
Metodica usata per *Indigofera tinctoria*, introdotta in Europa nel XVI secolo, estesa anche al guado, e ancora oggi sperimentata e messa a punto.

- Macerazione delle foglie fresche in acqua calda, filtrazione e aggiunta di una base forte (liscivia, calce spenta o soda caustica) per alzare il pH.
- Ossigenazione, anche semplicemente rimestando il tutto con forza e più volte, per far ossidare l'indacano, contenuto nelle foglie, a indaco che, non essendo solubile, precipita sul fondo del contenitore.
- Essiccazione all'aria o al calore di una stufa e raccolta del pigmento in forma solida.



Estrazione del colorante Indaco: Processo chimico

Reazioni di formazione dell'indaco



Coltivazione *Isatis tinctoria*

Semina ad aprile e raccolta a settembre



Estrazione a freddo dell'indaco da *Isatis tinctoria*

Raccolta, pulitura e lavaggio della pianta (**1270 grammi**)



Estrazione a freddo dell'Indaco da *Isatis tinctoria*

Macerazione a 22°C per 22 ore e filtrazione



Estrazione a freddo dell'Indaco da *Isatis tinctoria*

Alcalinizzazione delle acque di macerazione (pH 9,5) per aggiunta di NaOH in pellets



Estrazione a freddo dell'Indaco da *Isatis tinctoria*

Ossigenazione delle acque di macerazione per 2 ore e formazione del pigmento



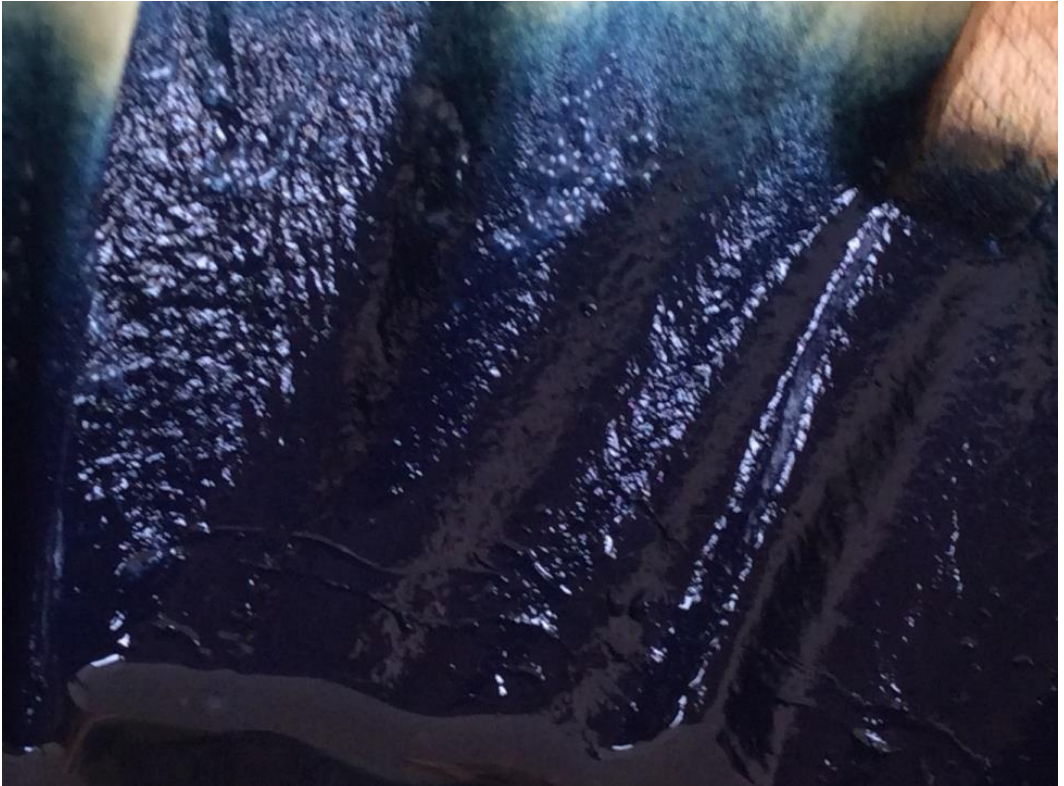
Estrazione a freddo dell'Indaco da *Isatis tinctoria*

Sedimentazione del pigmento per 24 ore e recupero del fiore d'indaco (schiuma)



Estrazione a freddo dell'Indaco da *Isatis tinctoria*

Filtrazione su tela delle acque contenenti il pigmento



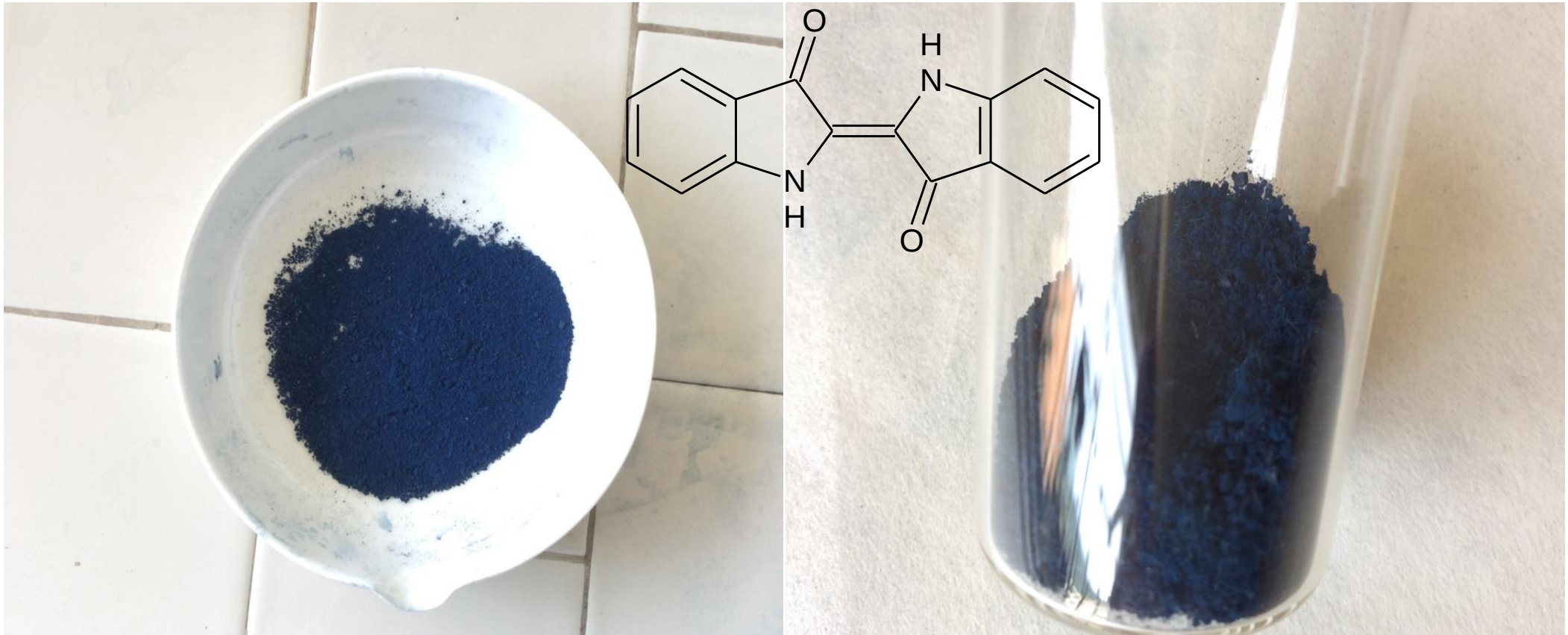
Estrazione a freddo dell'Indaco da *Isatis tinctoria*

Essiccazione del pigmento a temperatura ambiente



Estrazione a freddo dell'Indaco da *Isatis tinctoria*

Recupero del pigmento (**3,0 grammi**) Resa 0,24%



Estrazione a caldo da *Isatis tinctoria*

Pulitura e taglio delle foglie



Bollitura delle foglie (353,14g)



Estrazione a caldo da *Isatis tinctoria*

Filtrazione e aggiunta di NH_3 20%
m/m in rapporto 1:100



Ossigenazione manuale per 10 minuti



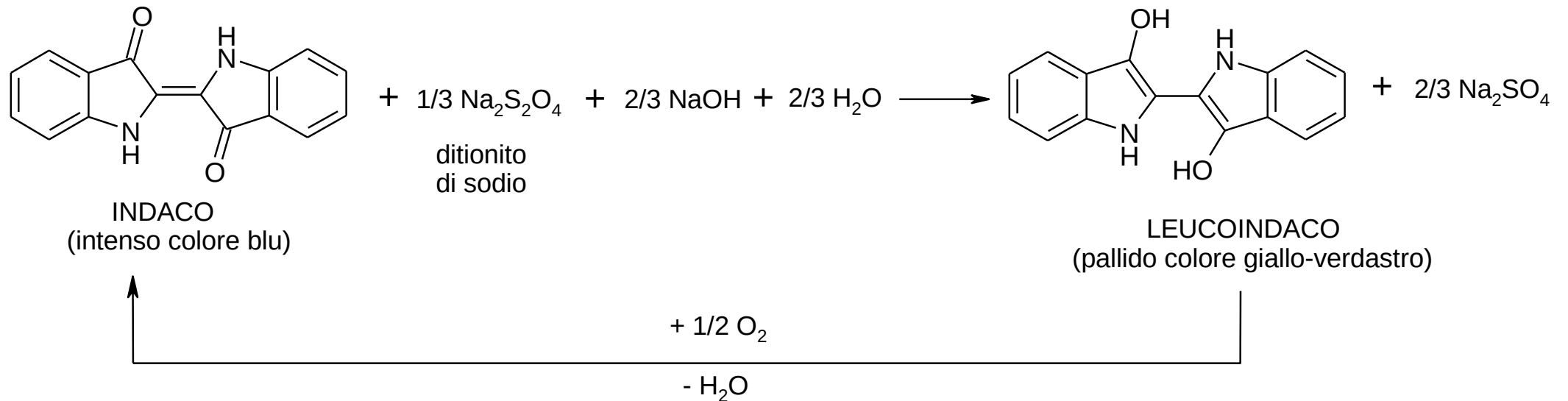
Estrazione a caldo da *Isatis tinctoria*

Sedimentazione del pigmento per 24 ore e successiva filtrazione.
Recupero del pigmento 0.30g (**resa 0,085%**)



Tintura tessile col colorante indaco

Procedura "al tino"

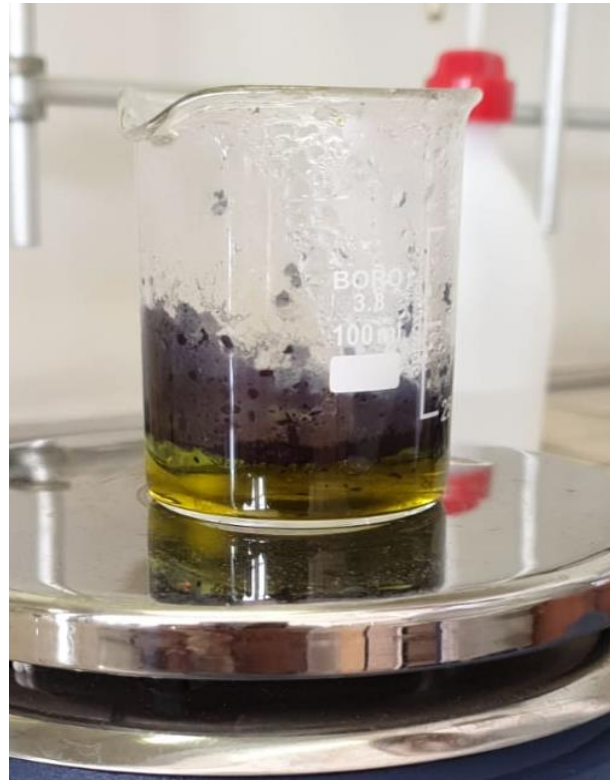
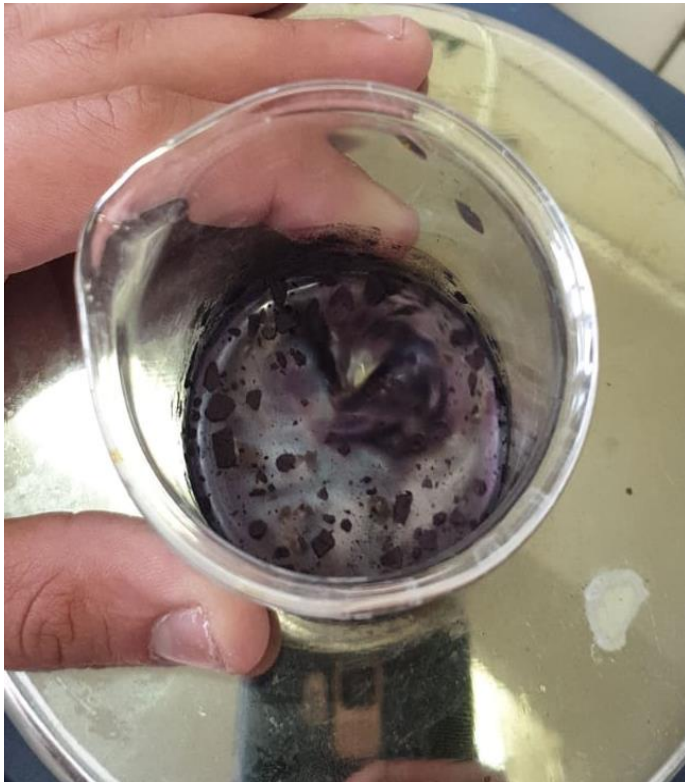


La forma ridotta si fissa facilmente alle fibre vegetali in quanto forma dei legami a ponte con i gruppi funzionali del cotone e della lana



Tintura al tino con ditionito di sodio (riducente di sintesi)

- Porre 50 mg di indaco in un becker da 25 mL con 10 mL di acqua distillata e 3 pellets di NaOH
- Portare a ebollizione e aggiungere 4 mL di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ al 10%.
- Attendere un parziale passaggio da colore blu a giallo e aggiungere altro ditionito fino a che la colorazione gialla resta stabile.

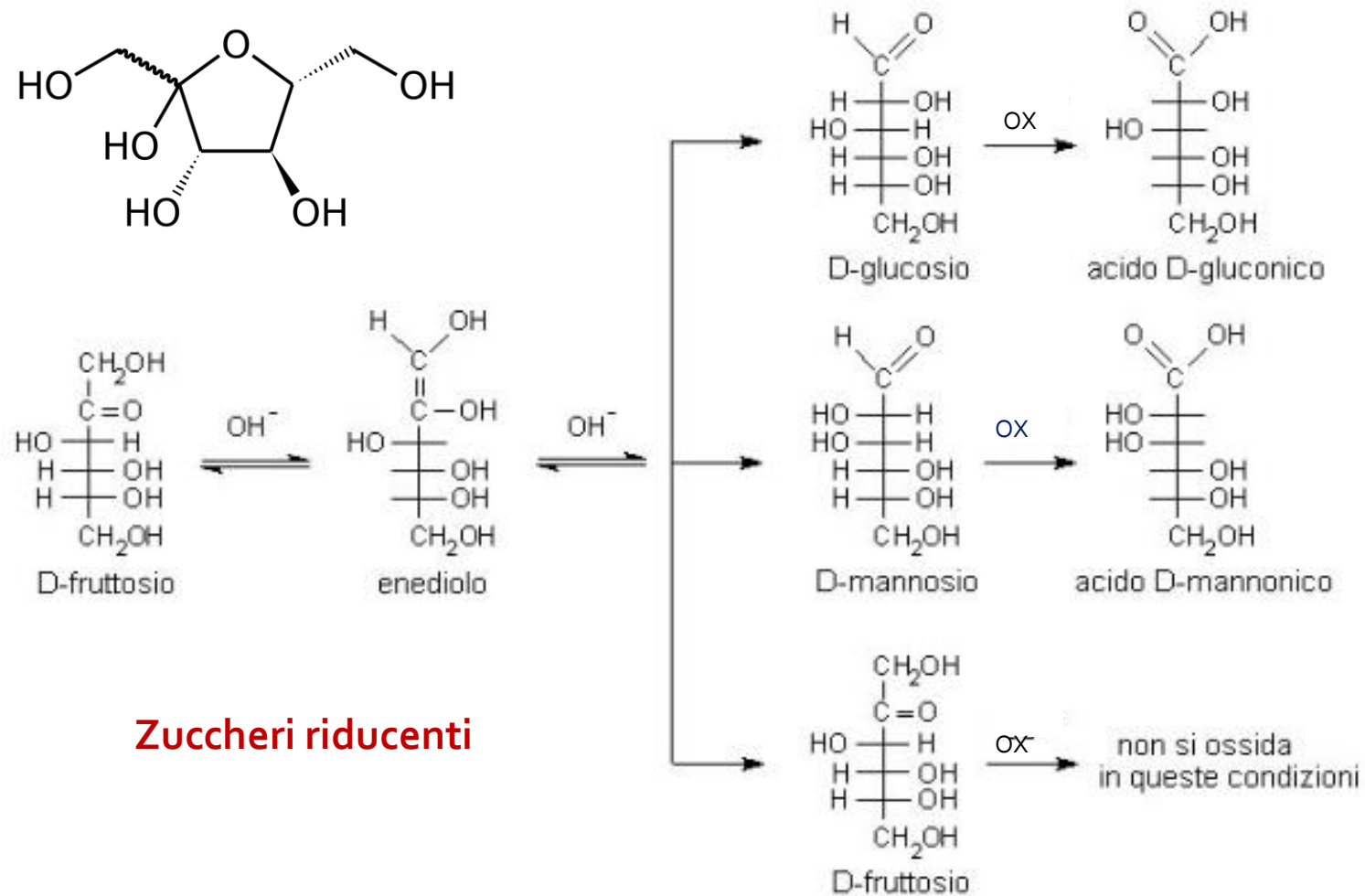


Tintura al tino con ditionito di sodio (riducente di sintesi)

- Versare la soluzione gialla in un becker contenente 100 mL di acqua fredda e 1 mL di ditionito e immergere il filato da voler tingere, preventivamente lasciato a bagno in H₂O.
- Lasciare 5-10 minuti nel bagno di tintura, estrarlo e lasciare all'aria per provocare lo sviluppo del colore blu. Raggiunta un'intensità di colorazione stazionaria, lavare sotto acqua fredda per più volte e lasciare asciugare all'aria.

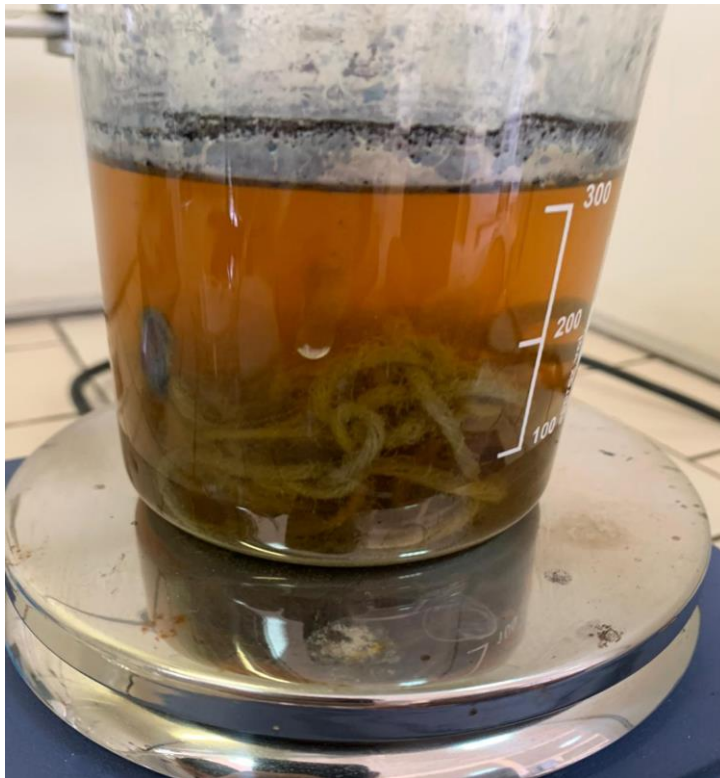


Tintura al tino organico con fruttosio (zucchero riducente)



Tintura al tino organico con fruttosio (zuccherio riducente)

- Aggiungere in acqua: calce, fruttosio e indaco, riscaldare fino a 50°C.
- Sulla superficie bronzea appaiono alcune bolle blu e la soluzione diventa giallo arancio.
- Spegner la piastra, aggiungere il filato da tingere e lasciare in immersione per il tempo necessario (fino a 60 minuti per la lana).



Tintura al tino organico con fruttosio da frutta destinata al macero

Estrazione del fruttosio: schiacciare 150 g di una banana molto matura e far bollire in 300 mL di H₂O per pochi minuti



Tintura al tino organico con fruttosio da frutta destinata al macero

Filtrare per tela e aggiungere al succo contenente il fruttosio, 7,5 g di indaco e 4,5 g di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, agitando lentamente



Tintura al tino organico con fruttosio da frutta destinata al macero

Scaldare fino a quando il liquido raggiunge i 50°C , sulla superficie bronzea appaiono alcune bolle blu e la soluzione diventa giallo verde, dopo di che spegnere la piastra e aggiungere il filato da tingere, lasciando in immersione per il tempo necessario (fino a 60 minuti per la lana)



Campioni di tessuti tinti con indaco di sintesi

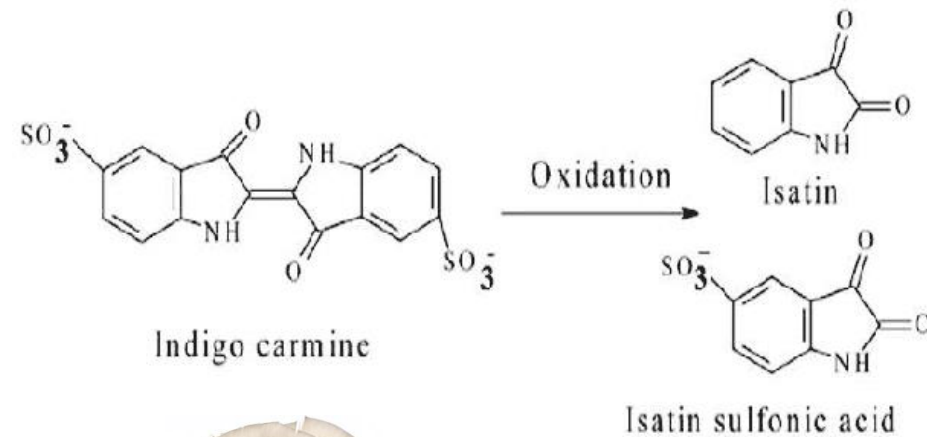


Indaco e sostenibilità: le laccasi



Ossidazione enzimatica della molecola dell'indaco

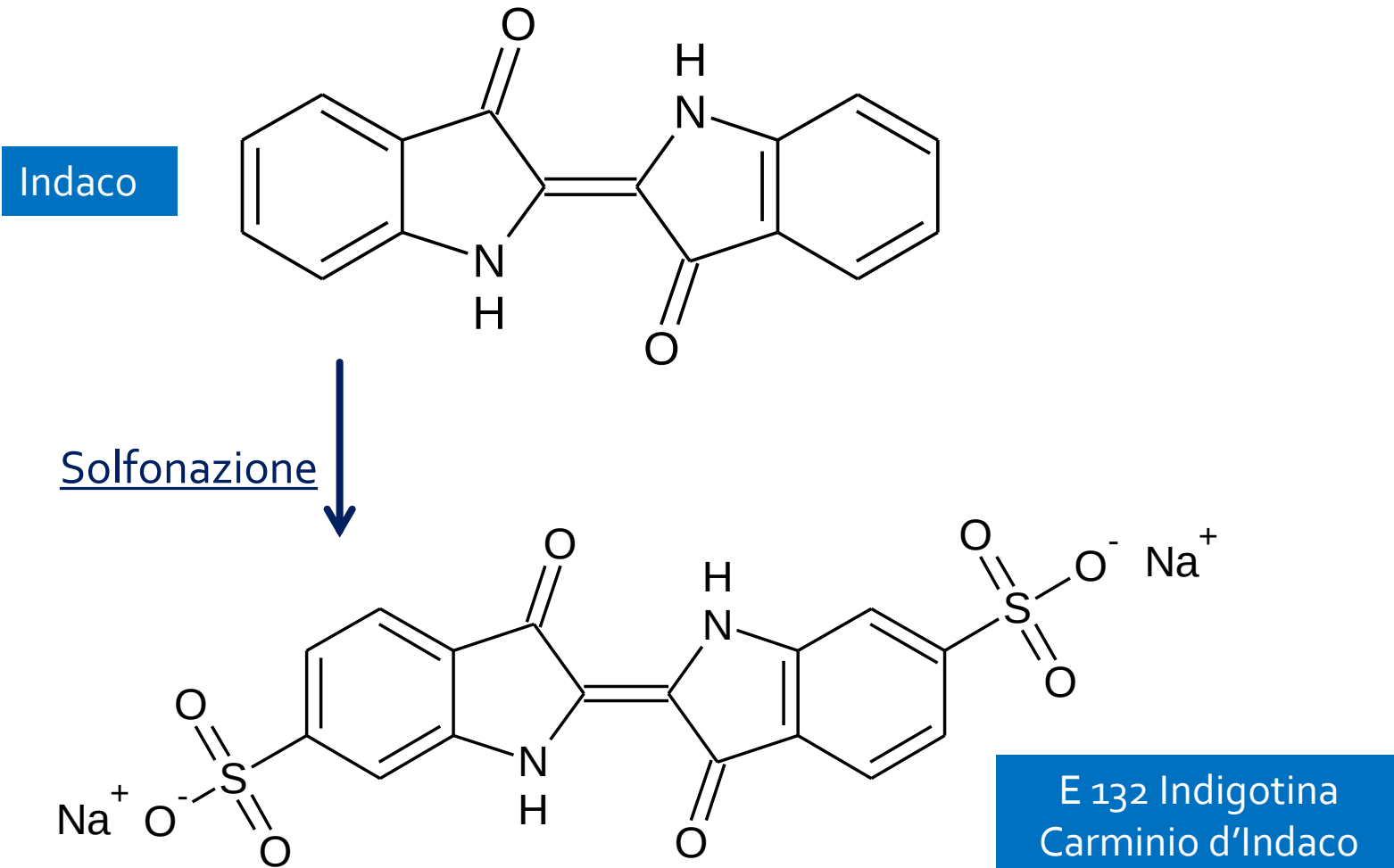
- *Decolorazione di Jeans al posto di ipoclorito di sodio*
- *Biorisanamento dei reflui industriali*



Pleurotus ostreatus

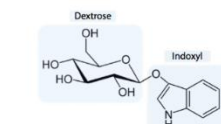


Prossimi sviluppi: sintesi colorante E132



Indaco e sostenibilità: recupero del pigmento da vecchi jeans.

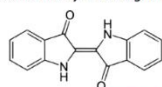
Chemistry of **Levi's**



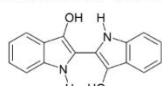
Indican
Indican is a colourless, water-soluble compound extracted from plants of the *Indigofera* genus. At high pH, it hydrolyses, which separates the indoxyl group from the dextrose.



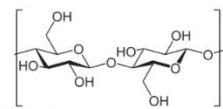
Vigorous whisking aerates the indoxyl solution, which oxidises and dimerises the indoxyl into indigotin.



This is the final blue dye. To make it water-soluble, it needs to be reduced at a high pH to leuco-indigotin.



Jeans are then steeped in this soluble, yellow dye that attaches very well to cotton. When removed, the leuco-indigotin sticks to the jeans and oxidises to become indigotin again: the final blue dye. Indigotin is water-insoluble and sticks to the cotton so your jeans can keep their colour.



Cotton woven into denim
"Denim" is a traditional way of weaving cotton into a thick, sturdy material. Cotton is predominantly cellulose, a strong polymer of beta-D-glucose monomer units. Several thousand glucose monomers are present in each polymer chain. Polar hydroxyl groups form hydrogen bond with hydroxyl groups on adjacent chains to form **strong microfibrils**, which the cotton plant then meshes into a strong polysaccharide matrix. This matrix, and the denim weave, give high strength and durability to your Levi's® jeans.



1873

Jeans predate synthetic indigo dye
Levi Strauss co-invented the blue jean in 1873. That's 9 years before the invention of synthetic indigo!

Modern production methods

In 1882, Baeyer & Drewsen discovered a way to produce indigotin (2,2'-bis(2,3-dihydro-3-oxoindolyliden) synthetically. Today, 20,000 tons are produced annually, which is enough to dye over 1 billion pairs of jeans each year! Indigotin has also been approved as an edible food dye under the name "E132" in the EU.

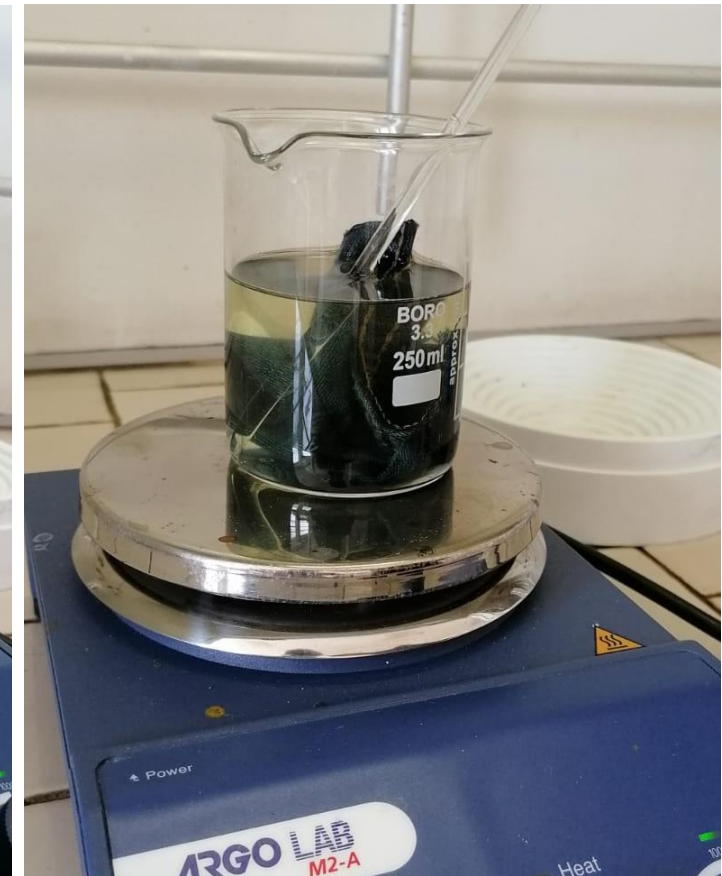
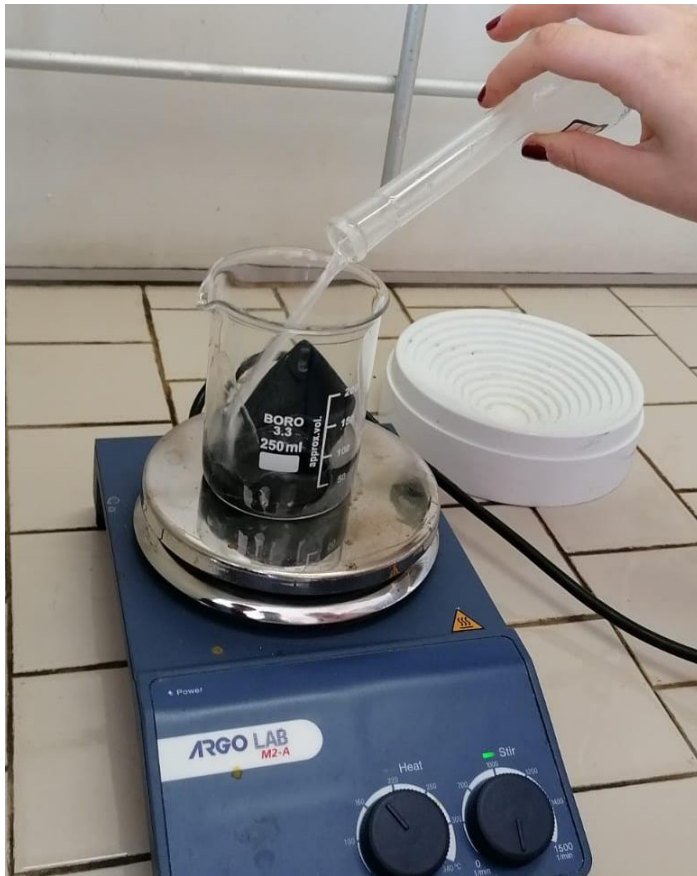


Indaco e sostenibilità: recupero del pigmento da vecchi jeans.

- 1) Lasciare in acqua calda, in un becker, per circa 15 minuti un pezzetto di jeans di 1,6 g, per far aprire le fibre.
- 2) Aggiungere 2,48g di NaOH e 10 mL di ditionito al 10%
- 3) Riscaldare fino a ebollizione e rimuovere il pezzo di stoffa con una bacchettina di vetro finchè non si otterrà una soluzione di colore giallo (leucoindaco)
- 4) Lasciare riossidare il pigmento all'aria (per favorire il processo travasare continuamente la soluzione da un Becker all'altro)
- 5) Quando la soluzione avrà assunto un colore blu scuro, con HCl portare a pH acido per far precipitare l'indaco insolubile.
- 6) Lasciare decantare, rimuovere il surnatante e centrifugare il residuo.
- 7) Recuperare il pigmento dal tubo di centrifuga, versarlo in una capsula di Petri e lasciarlo asciugare in stufa o a temperatura ambiente.
- 8) Recuperare il pigmento asciutto con una spatola e conservarlo in una provetta.

Da 1,6 g di jeans si sono ottenuti 0,8 g di indaco, con una resa del 50%.

Indaco e sostenibilità: recupero del pigmento da vecchi jeans.



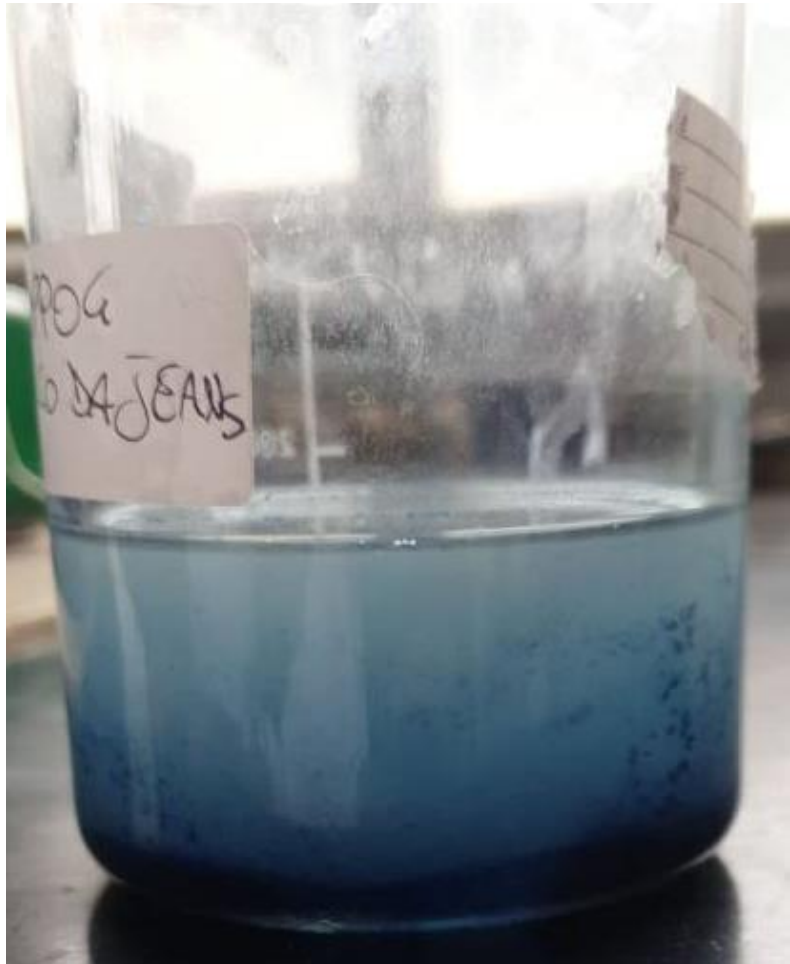
Indaco e sostenibilità: recupero del pigmento da vecchi jeans.



Indaco e sostenibilità: recupero del pigmento da vecchi jeans.

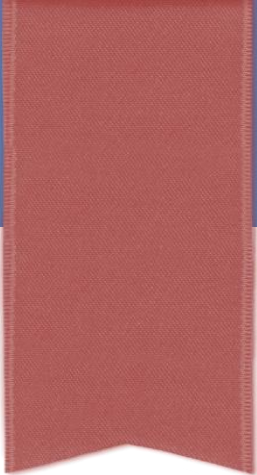


Indaco e sostenibilità: recupero del pigmento da vecchi jeans.



Indaco e sostenibilità: recupero del pigmento da vecchi jeans.





GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

annamariamadaio@libero.it