

Microrganismi e trattamento antimicrobico del cuoio

Biagio Naviglio

Chimico Industriale

Già Responsabile Area Ricerca e Sviluppo – Stazione Sperimentale Pelli

Già Presidente Ordine Regionale Chimici e Fisici Campania

Riassunto

Il coinvolgimento delle superfici nella trasmissione delle malattie era stato già riconosciuto molto tempo prima dell'identificazione degli agenti patogeni, quando nel 1908 le epidemie di vaiolo vennero collegate alle importazioni di cotone. Nel corso dell'emergenza COVID-19 studi sperimentali hanno dimostrato che il coronavirus SARS-CoV-2 sopravvive su diverse superfici, in funzione del tipo di materiale, da poche ore a diversi giorni favorendo così la diffusione del contagio. Pertanto, negli ultimi tempi, lo sviluppo di trattamenti che conferiscono proprietà antimicrobiche a diversi materiali quali vernici, tessuti, plastiche, ecc., ha subito un'impennata; in tale contesto anche nel settore conciario è cresciuto l'interesse verso la realizzazione di cuoi ad alto valore aggiunto con caratteristiche funzionali antibatteriche e antivirali.

In questo articolo viene, quindi, riportato una breve rassegna sui diversi microrganismi associati alle pelli ed ai cuoi e sui principali biocidi utilizzati per il controllo della loro proliferazione; è altresì riportata una panoramica sugli agenti antimicrobici innovativi in grado di conferire al cuoio proprietà antibatteriche e antivirali come ad esempio le nanoparticelle di argento e di biossido di titanio.

Introduzione

La concia, generalmente, viene definita come un trattamento che consente di trasformare la pelle animale da materiale putrescibile in materiale imputrescibile conservandone la struttura naturale fibrosa e conferendo proprietà chimico-fisiche che la rendono adatta all'uso cui è destinata. Tuttavia il cuoio finito, conciato al cromo o al vegetale, resta pur sempre un materiale sostanzialmente organico e, in particolari condizioni ambientali, può essere attaccato da microrganismi come le muffe e danneggiato in misura più o meno evidente.

Ma, a parte ciò, la "storia" del cuoio dalla scuoiatura al prodotto finito prevede numerose fasi e soste nel corso delle quali le proteine della pelle possono essere anche rapidamente attaccate e distrutte da agenti biologici.

Ecco quindi la necessità di proteggere la pelle con processi di conservazione subito dopo la scuoiatura o nel rinverdimento quando questa sensibilità è massima, ma anche nel corso delle altre varie fasi della lavorazione quando, per motivi tecnologici o commerciali, le pelli devono sostare a lungo in uno stato semilavorato.

La presenza di un elevato contenuto di acqua, infatti, rende queste pelli ugualmente sensibili ad un attacco biologico nonostante che le condizioni del loro stato (pH basso, elevata concentrazione di sale, presenza di cromo legato e libero) siano tali da conferire loro una certa protezione. In effetti le pelli allo stato semiterminato (esempio piclato e wet-blue) hanno una resistenza all'attacco biologico notevolmente maggiore della pelle fresca e tuttavia quando debbono essere conservate in tale stato per periodi piuttosto lunghi, richiedono l'impiego di preservanti per aumentare la resistenza all'attacco di batteri e muffe.

Quando tali prodotti non sono utilizzati, o lo sono in quantità insufficienti, si possono avere danni di diverso tipo, macchie, "basso di fiore", crateri, riduzione della resistenza meccanica, ecc., con danno economico anche grave.

Molti microrganismi si trovano associati alla pelle ed al cuoio in virtù della loro capacità di utilizzare questi materiali come fonti di nutrimento; infatti, questi, sono prodotti organici costituiti da carbonio, azoto, ossigeno, idrogeno e minerali indispensabili per lo sviluppo dei microrganismi.

Gli studi fin ora effettuati hanno rivelato, infatti, una grandissima varietà di microrganismi associati all'industria conciaria, quali batteri, muffe, ecc.

La tipologia e la quantità di microflora presente nei processi di lavorazione varia con i fattori

ambientali, quali pH, temperatura, attività dell'acqua, concentrazione di biocidi, *etc.*

Nelle prime fasi di lavorazione del processo conciario (rinverdimento, calcinaio, decalcinazione-macerazione) in condizioni di pH alcalino i batteri giocano un ruolo predominante;

le muffe, invece, che sopravvivono in condizioni di bassi valori di pH, sono prevalentemente associate ai processi di piclaggio e di concia, data l'estrema acidità presente in queste fasi (pH 2-3).

In Fig. 1 si riporta la fotografia ottenuta al microscopio ottico di una pelle conciata al cromo in cui si può notare il difetto dovuto ad un attacco batterico, avvenuto presumibilmente nelle prime fasi di lavorazione ad umido o durante la conservazione della pelle non ancora conciata.

L'effetto dell'avvenuto attacco batterico è ancora più evidente nella micrografia ottenuta al microscopio elettronico a scansione (SEM) della stessa pelle (Fig. 2).



Figura 1. Pelle wet-blue con attacco batterico.
Foto microscopio ottico



Figura 2. Pelle wet-blue con attacco batterico.
Foto al SEM

In Fig. 3 è invece riportata una fotografia di un cuoio di origine bovina allo stato semiterminato caratterizzato da una notevole presenza di muffe.

Sul cuoio possono svilupparsi soprattutto muffe del genere *Penicillium* e del genere *Aspergillus*, che formano macchie di diverso colore e che appartengono alla classe dei funghi Ascomiceti. In Fig.4 è riportato il particolare di difetti su pelli allo stato piclato dovuti alla presenza di “muffe nere” del genere *Aspergillus niger*. Questo tipo di muffe della famiglia delle mucedinacee, che hanno i conidi monocellulari e disposti in catene, sono in assoluto le più diffuse tra le muffe riscontrabili sulle pelli e sui cuoi.

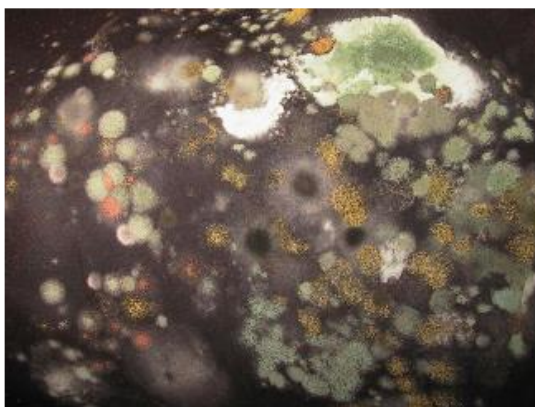


Figura 3. Pelle bovina con presenza di muffe

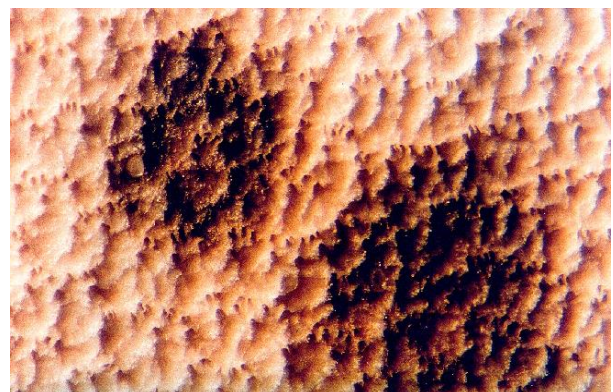


Figura 4. Pelle piclata con muffe nere-foto

La particolarità delle muffe del genere *Aspergillus niger* è ben individuabile nella micrografia sotto riportata di Fig.5, ottenuta al SEM, su pelli ovine allo stato “wet blue”.

Alla luce di quanto sopra riportato risulta evidente che un efficace programma di controllo dei microrganismi nel processo conciario può elevare la qualità del prodotto finito e, soprattutto, evitare gravi perdite economiche alle industrie produttrici; in tale contesto il ruolo dei biocidi riveste una notevole importanza nel controllo della stabilità biologica delle pelli. Al riguardo nella figura 6 è mostrato in maniera schematica il processo produttivo conciario e l’uso dei biocidi (battericidi, fungicidi, ecc.) utilizzati nelle singole fasi di lavorazione.

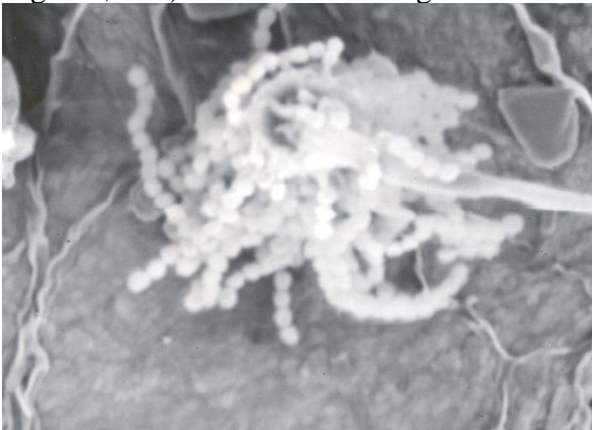


Figura 5. Pelle ovina wet-blue con muffe. Foto al SEM

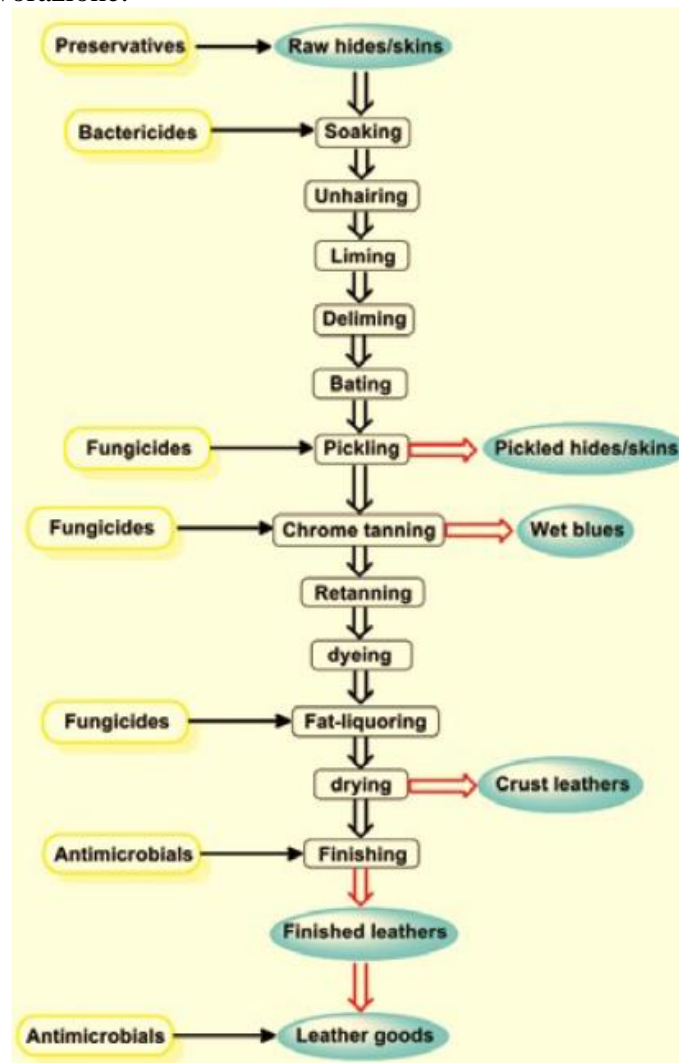


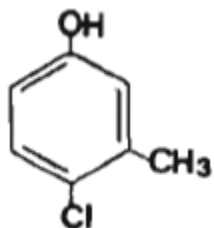
Figura 6: Il processo conciario e l’uso degli antimicrobici nelle diverse fasi

Biocidi nell’industria conciaria

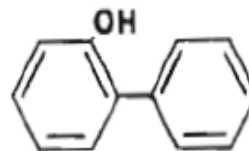
I biocidi prevalentemente utilizzati nel processo conciario possono essere raggruppati nel modo seguente: composti fenolici, composti eterociclici, carbammati, ecc.

Composti Fenolici

I biocidi a base fenolica quali il paraclorometacresolo e l’ortofenilfenolo vengono ampiamente utilizzati nel processo conciario.



paraclorometacresolo (PCMC o CMK)

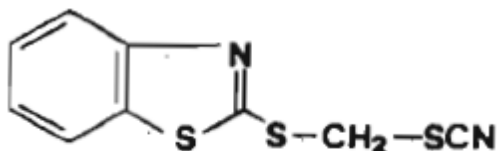


ortofenilfenolo (oPP)

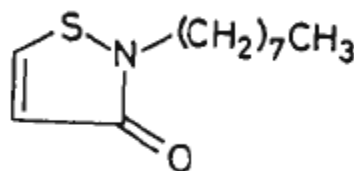
In particolare i formulati a base di una soluzione equilibrata dei due tipi di principi attivi fenolici (oPP e CMK) trovano applicazione sia come fungicidi in concia sia come battericidi nel rinverdimento. I composti a base fenolica agiscono principalmente denaturando le proteine cellulari e danneggiando le membrane cellulari.

Composti Eterociclici

I composti organosolfurati (TCMTB, MBT, OIT) trovano un largo impiego nel processo conciario, in particolare in qualità di fungicidi, in quanto possiedono un ampio spettro di attività contro i microrganismi che originano le muffe.



-2-(Tiocianometilto)benzotiazolo (TCMTB)



-2-n-octilisotiazolin-3-one (OIT)



metilenebistiocianato (MBT)

Il TCMTB è probabilmente il fungicida più efficace; dopo il TCMTB il metilenebistiocianato (MBT) è probabilmente quello che presenta un adeguato rapporto efficacia/costo.

OIT agisce in maniera simile al TCMTB e la combinazione di questi due principi attivi può aumentare l'efficacia verso alcuni microrganismi.

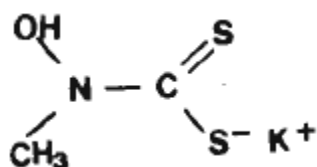
Il modo di azione dei composti TCMTB e MBT è quello di inattivare il trasferimento di elettroni nei citocromi, inibendo il sistema respiratorio; l'isotiazolone (OIT), invece, agisce inibendo la sintesi delle macromolecole essenziali : DNA, proteine, ecc.

In particolare l'efficacia del TCMTB è dovuta alla presenza del gruppo tiocianato che reagisce con i gruppi sulfidrici del sistema enzimatico oppure causa la disattivazione dei complessi metallo-enzima mediante attività chelante, inibendo così la reazione enzimatica ed interrompendo il rifornimento energetico alla cellula (nutrimento) pregiudicandone quindi la sua sopravvivenza.

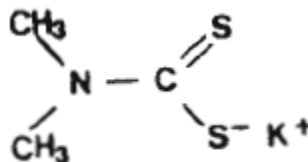
I fungicidi misti a base di TCMTB e MBT (metilenebistiocianato) forniscono uno spettro di attività molto vasto in quanto viene combinata l'attività antibatterica del MBT con quella fungicida del TCMTB. Tale combinazione rende possibile anche una riduzione della concentrazione d'uso del conservante; ciò può rappresentare un notevole vantaggio economico rispetto ai conservanti tradizionali.

Carbammati

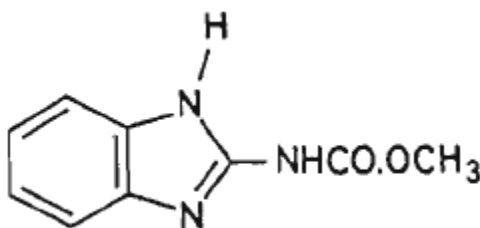
Gruppo ampio ed eterogeneo al quale appartengono molti battericidi a base di acido carbammico.



- potassio-N-idrossi-N-metilditiocarbammato



-potassio-dimetilditiocarbammato



-2-benzimidazolil-metilcarbammato (BMC) (carbendazima)

L'attività maggiore è presentata dai tiocarbammati i quali sono piuttosto attivi in condizioni alcaline e non subiscono variazioni dovuti ai trattamenti enzimatici del processo conciario.

Il modo di azione dei carbammati è dovuto al fatto che essi si uniscono irreversibilmente ai fosfolipidi e alle proteine della membrana, modificandone la permeabilità.

Per quanto riguarda, invece, i biocidi a base di carbammati notificati come fungicidi (esempio la carbendazima) viene riportato che essi penetrano nella parete cellulare, introducendosi nel citoplasma e distruggendo le proteine essenziali.

La combinazione della carbendazima (BCM) con TCMTB e OIT mostra degli effetti sinergici con una attività più elevata e con un più ampio spettro. In effetti nella pratica conciaria viene specificatamente formulato un prodotto, per la protezione del wet-blue specialmente contro la crescita del tricotoderma viride, costituito da una combinazione a base di carbendazima (BCM= 32% circa) e 2-octilisotiazolone (OIT = 4,5% circa).

Cuoio funzionale antimicrobico

La crescita microbica è un fattore negativo non solo per la qualità del cuoio ma anche per la salute; ad esempio le spore dei funghi sono dei potenziali allergeni e alcune specie di muffe sono di per sé patogene. Ciò non costituisce solo un problema di sicurezza sul luogo di lavoro in conceria, ma anche di tutela dei consumatori.

Quindi, lo scopo del controllo microbico dovrebbe essere non solo quello di proteggere la qualità del cuoio e suoi manufatti il cui deterioramento può comportare una significativa perdita di costi diretti e indiretti, ma anche quello di fornire una significativa protezione antimicrobica ai consumatori degli articoli in cuoio. Si pensi ad esempio allo sviluppo di cattivi odori dovuto alla biodegradazione degli amminoacidi del sudore in acidi grassi volatili da parte dei batteri presenti all'interno delle calzature. Pertanto la realizzazione di un cuoio con proprietà antimicrobica (antibatterica e antivirale), è un obiettivo realizzativo sempre più auspicato dall'industria conciaria e sua filiera tenuto conto che lo sviluppo di nuove formulazioni di biocidi deve necessariamente tener conto non solo del rapporto costo/efficacia ma anche delle maggiori esigenze ambientali e di tutela della salute derivanti dalla crescente consapevolezza dei consumatori e dalle normative vigenti sempre più stringenti.

Al riguardo lo studio per l'introduzione di agenti antimicrobici innovativi nel settore conciario, è stato già da tempo rivolto ad altre specie di sostanze meno pericolose con attività antimicrobica come gli oli essenziali, i tannini naturali, il chitosano, i polimeri e i nanomateriali inorganici.

Per quanto concerne gli oli essenziali alcuni lavori riportano che l'olio di origano (*origanum minutiflorem*) funziona da agente fungicida quando applicato durante il pirlaggio o la concia al cromo

di pelli ovine; in particolare gli autori mostrano che l'uso di 1-2% di olio di origano fornisce una adeguata protezione nei riguardi di diverse specie di muffe comunemente riscontrate sulle pelli.

Oltre per la protezione delle pelli piclate e wet-blue gli oli essenziali sono stati testati anche per conferire al cuoio delle proprietà antimicrobiche; ad esempio alcuni Autori hanno utilizzato l'Aloe vera nella fase di ingrasso per trattare pelli scamosciate che hanno poi evidenziato proprietà antimicrobiche nei confronti dei batteri Gram (-) e Gram (+). Comunque gli oli essenziali, talvolta, hanno evidenziato alcune carenze come la volatilità, l'instabilità e la bassa solubilità in acqua e qualche volta alcuni di essi hanno mostrato la tendenza ad emanare odori forti e particolari; per risolvere tali problemi è possibile usare la tecnologia con le microcapsule la quale consente un miglioramento delle proprietà fisiche degli oli essenziali in termini di stabilità e volatilità.

Circa i tannini naturali uno studio recente ha mostrato che i cuoi conciati con tannini di castagno, tara e quebracho risultano avere una adeguata attività antibatterica in particolar modo contro i batteri Gram (+) ed inoltre consentono di prevenire e/o limitare lo sviluppo di odori sgradevoli causati dalla fermentazione microbica delle secrezioni corporee nei piedi.

Fra gli agenti antimicrobici di origine naturale anche il chitosano è stato impiegato nell'industria conciaria e sua filiera per le sue proprietà antibatteriche; ad esempio nella letteratura scientifica viene riportato che l'uso del chitosano nella fase ad umido consente di ottenere un adeguato controllo della crescita batterica (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*) dei cuoi utilizzati quali componenti delle calzature.

Il chitosano come agente antimicrobico contro batteri, funghi e virus esercita tale attività verosimilmente a causa della sua elettropositività; in pratica la natura cationica del chitosano, per la presenza di azoto ammoniacale (N⁺) nella molecola di glucosammina, rappresenterebbe un fattore fondamentale alla sua interazione con la superficie cellulare microbica carica negativamente, inducendo il blocco dell'attività batterica vitale.

Nanomateriali antimicrobici

Lo sviluppo di materiali funzionali che inibiscono e prevengono la contaminazione microbiologica da impiegare non solo in ambito sanitario ma anche in quello domestico, alimentare, tessile, ecc. negli ultimi tempi ha suscitato un enorme interesse come conseguenza dell'emergenza COVID-19. Infatti studi recenti relativi alla persistenza del virus SARS-CoV-2 sulle superfici ne confermano la capacità di persistenza su plastica e acciaio inossidabile; invece una minore persistenza è stata osservata nel caso di superfici di rame e di cartone.

Una importante evoluzione per lo sviluppo di materiali funzionali è stata determinata dall'avvento delle nanotecnologie; infatti, attraverso queste nuove tecnologie che si sono sviluppate negli anni per la funzionalizzazione con nanomateriali è possibile ottenere dei prodotti con particolari proprietà come ad esempio quelle antimicrobiche ignifughe, autopulenti, di isolamento termico, ecc.

Anche nel settore conciario i nanomateriali antimicrobici hanno ricevuto una particolare attenzione a causa della loro efficacia e sicurezza biologica; come alternative ecologiche agli antimicrobici organici attualmente utilizzati, essi possono essere utilizzati per preparare cuoi ad alto valore aggiunto con superfici antimicrobiche o cuoi con funzionalità antimicrobica dove le nanoparticelle possono essere depositate non solo sul lato fiore, ma anche nella struttura fibrosa collagenica.

Lavori di ricerca effettuati in tale ambito evidenziano che gli agenti antimicrobici nano-inorganici possono essere introdotti nel substrato pelle in vari modi come ad esempio:

- 1) le nanoparticelle antimicrobiche possono essere direttamente disperse nei prodotti di rifinitura, e poi rifinire il lato fiore del cuoio per rendere la superficie antimicrobica;
- 2) i compositi nanoparticella/polimero, sintetizzati mediante polimerizzazione in situ in presenza di nanostrutture inorganiche o precursori, possono essere utilizzati come agenti di rifinitura per ottenere la superficie della pelle con funzionalità antimicrobica;
- 3) la deposizione delle nanoparticelle nell'intera struttura fibrosa della pelle può essere effettuata anche in alcune fasi di lavorazioni ad umido come concia, riconcia e ingrasso; in questo modo è possibile ottenere la realizzazione di pelli antimicrobiche wet-blue e crust ;

4) concia a base di nanomateriali, specialmente nano-SiO₂, sono state sviluppate per preparare la pelle con proprietà antimicrobiche.

Nell'industria conciaria, molto interesse è stato rivolto ai nanomateriali inorganici antimicrobici quali nano-Ag, nano-ZnO, nano-SiO₂, nano-Cu, nanoTiO₂ e così via.

Nano-Ag

L'azione antibatterica dell'argento è ben nota e sfruttata fin dall'antichità; nella storia sono conosciuti soprattutto gli utilizzi del nitrato di argento in campo medico. Con la scoperta e l'introduzione della penicillina, l'utilizzo dell'argento come agente antibatterico venne abbandonato, ma recentemente, a causa dello sviluppo di ceppi batterici resistenti agli antibiotici, la ricerca clinica è tornata ad interessarsi alle sue proprietà.

L'argento in forma nanoparticellare (AgNPs) viene preferito ad altre sue forme perché l'attività battericida del materiale in forma nanometrica è più efficace rispetto a quanto avviene per il materiale bulk ; le NPs sono caratterizzate dall'aver un'area superficiale complessiva molto estesa, questo fa sì che il rilascio di ioni, responsabili dell'attività antibatterica, dalla superficie sia superiore a quanto avviene nel caso del materiale in bulk. Inoltre, rispetto a composti dell'argento, come ad esempio i sali, i quali rilasciano gli ioni subito nei primi stadi della loro attività, esaurendo quindi l'effetto molto velocemente, la nanoparticella funge da riserva, rilasciando ioni nel tempo e garantendo in questo modo un comportamento più costante e prolungato.

Nonostante non sia chiara l'esatta dinamica è stata dimostrata l'efficacia antibatterica dell'argento sia nei confronti di batteri Gram (-) che Gram (+).

Molti articoli sul tema spiegano come l'attività battericida delle NPs di argento sia dovuta non ad un solo meccanismo di azione, ma ad una combinazione di più processi, alcuni legati agli ioni Ag⁺ rilasciati dalla particella, altri alla nanoparticella stessa. Gli ioni Ag si legano soprattutto ai gruppi tiolici contenuti in:

- proteine costituenti la membrana cellulare, le alterano e di conseguenza compromettono la struttura della membrana cellulare;
- enzimi, in questo modo ne neutralizzano l'azione poiché non hanno più i siti attivi con cui legarsi;
- DNA, così interferiscono nella corretta riproduzione cellulare.

La nanoparticella è, invece, in grado di attaccare e rompere la membrana cellulare penetrando al suo interno e alterando, come gli ioni Ag, le funzioni vitali della cellula stessa.

L'attività antibatterica è strettamente legata a forma e dimensione delle NPs: al diminuire delle dimensioni della particella aumenta la superficie specifica esposta e di conseguenza si verifica un maggior rilascio di Ag⁺. Inoltre, la particella di dimensioni minori riesce a penetrare con più facilità la membrana cellulare dei batteri. È dimostrato che Ag-NPs di dimensioni comprese tra 1 nm e 10 nm abbiano la maggior attività antibatterica. Nelle figure 7 e 8 viene riportato rispettivamente, in maniera schematica, il meccanismo di azione delle nanoparticelle di argento nei confronti dei batteri e dei virus.

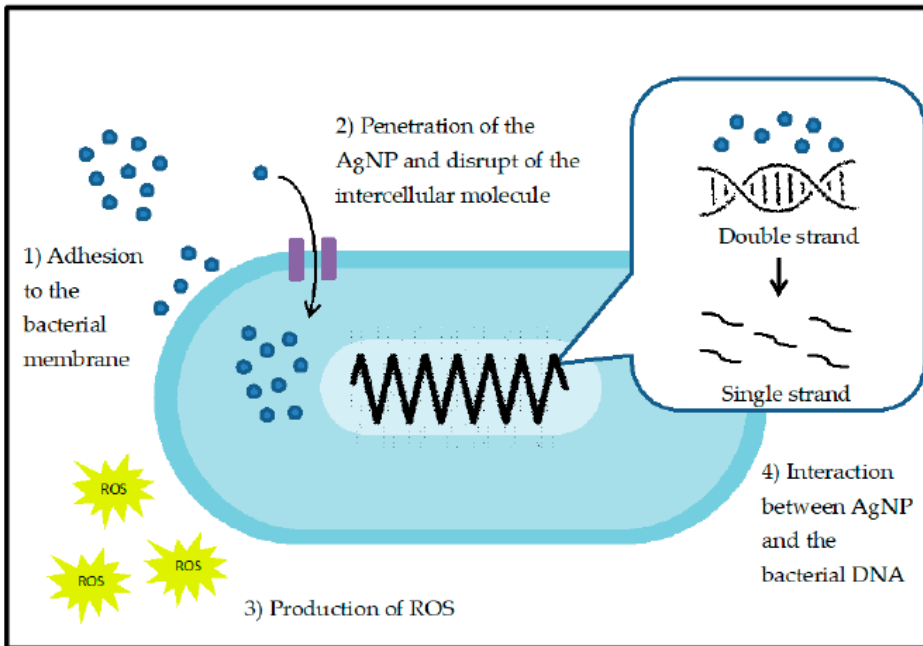


Figura 7: Attività antibatterica di AgNPs

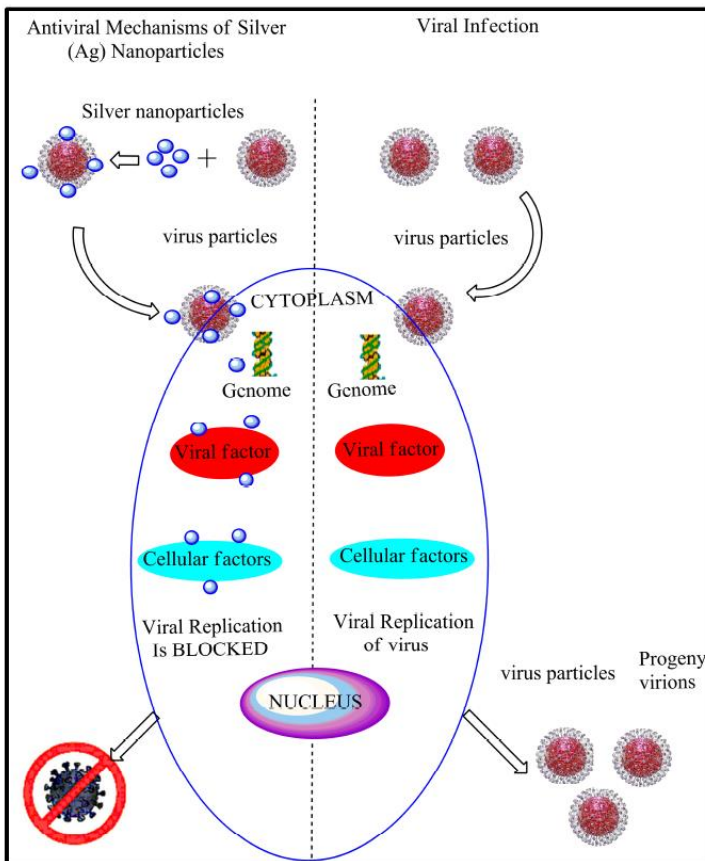


Figura 8: Attività antivirale di AgNPS

Nano-Ag nel processo conciario

Tra vari nanomateriali antimicrobici, il nano-Ag è il più promettente in quanto evidenzia un'attività antimicrobica ad ampio spettro per uccidere una varietà di batteri e funghi esistenti nella vita di tutti i giorni, negli ambienti nosocomiali e nei processi industriali.

Negli ultimi anni, grazie alla loro eccellente sicurezza biologica, sono state impiegate nanoparticelle d'argento per il trattamento di pelli per calzature e pelli con il pelo/lana per uso medico; tali

prodotti, noti per le loro proprietà preventive e curative, sono adatti per il trattamento di calzature per pazienti diabetici e/o per le piaghe da decubito.

In tale ambito, gli sforzi fatti da alcuni Autori sono notevoli; usando metodi chimici ed elettrochimici, essi hanno sintetizzato soluzioni colloidali di argento; i cuoi trattati hanno evidenziato azione inibitoria contro *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) i quali sono ceppi specifici per l'ambiente ospedaliero, con elevata resistenza a molti battericidi. Inoltre, è stata valutata l'influenza delle pelli ovine trattate con nanoparticelle d'argento sul processo di guarigione delle ferite; la concentrazione delle nanoparticelle sembra avere un effetto positivo fino a 370 ppm e non influenza il processo infiammatorio al di sopra di questa concentrazione.

Altri Autori hanno preparato pelli naturali antibatteriche per l'applicazione nel sistema di trasporto pubblico utilizzando un'innovativa tecnologia di deposizione d'argento. La tecnologia è basata sulla fotoreduzione in situ di una soluzione d'argento spruzzata direttamente sulla superficie della pelle naturale rifinita con un sottile film in poliuretano. Una adeguata capacità antibatterica contro i batteri gram (-) e gram (+) è stata dimostrata anche dopo le prove di abrasione (Taber test), evidenziando quindi una forte adesione dell'argento al substrato pelle; ciò significa che il trattamento preserva la sua efficacia anche dopo le condizioni di utilizzo. Inoltre, il processo non richiede attrezzature costose e coinvolge la sola superficie del materiale pelle, riducendo così la quantità di soluzione d'argento necessaria. Quindi, la tecnologia proposta può essere uno strumento promettente per contenere la contaminazione microbica nei veicoli di trasporto pubblico.

Recentemente alcuni Autori hanno investigato l'attività antibatterica e antimicotica del cuoio per calzature rivestite con nanoparticelle di argento contro due specie batteriche *Pseudomonas mendocina* e *Pseudomonas syringae* responsabili delle infezioni del piede. Come è noto le infezioni del piede sono difficili da eliminare ed i pazienti con diabete mellito, tra gli altri, sono più suscettibili a tali infezioni; in questi casi, quindi, sono necessarie strategie preventive e agenti antimicrobici efficaci.

Gli Autori di questo studio hanno dimostrato che la pelle rivestita con un contenuto dello 0,5% di nanoparticelle di argento ha esibito una promettente attività antibatterica contro *Pseudomonas mendocina* e *Pseudomonas syringae*. Tuttavia, sono necessarie quantità più elevate di argento metallico rispetto allo 0,25% per sopprimere la crescita della specie fungina *Trichophyton mentagrophytes*.

Per quanto concerne le proprietà strutturali del cuoio rivestito con AgNPs esse sono state influenzate negativamente causando una diminuzione della sua morbidezza. In ogni caso, grazie alle promettenti proprietà antibatteriche, la pelle rivestita con AgNPs può essere considerata come una strategia idonea per sviluppare un materiale antibatterico per la produzione di calzature in grado di controllare la crescita di batteri noti per causare le infezioni della cute.

Nano-TiO₂

Rispetto ad altri tipi di nanoparticelle, il biossido di titanio (TiO₂), ha attirato molta attenzione per le sue proprietà fotocatalitiche che possono consentire una certa attività antimicrobica ai fini dell'inattivazione di batteri e virus. Il meccanismo di inattivazione patogeno del TiO₂ è correlato all'assorbimento della luce, alla generazione di elettroni e all'ossidazione del materiale organico da parte delle specie reattive ROS (Reactive Oxygen Species).

Diverse ricerche sono state effettuate ai fini dell'applicazione del nano-TiO₂ nell'industria del cuoio per lo sviluppo di nanocompositi collagene-TiO₂ o di resine-TiO₂ per la rifinitura antimicrobica del cuoio.

Alcuni Autori riportano che il nanocomposito collagene-TiO₂ viene preparato mediante la procedura sol-gel in cui la pelle picciata di capra viene trattata con una soluzione precursore di nano-TiO₂ composta da titanato Ti(OC₄H₉)₄, etanolo, acido acetico e acqua. L'introduzione di nano-TiO₂ ha consentito di avere un cuoio con una adeguata capacità di resistenza alle muffe.

Altri studi riportano la realizzazione di rifiniture antibatteriche con migliorata stabilità termica e proprietà antingiallimento utilizzando compositi ottenuti mediante polimerizzazione in situ di monomeri acrilici e tetra butil titanato Ti (Obu)₄ come precursore di TiO₂.

Nano-SiO₂

L'impiego delle nanoparticelle di SiO₂ nel processo conciario è stato investigato sia per la concia che per valutare le proprietà antimuffa; in particolare in uno studio l'effetto antimicotico della pelle conciata con ossazolidina-nano-SiO₂ contro *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* e *Paecilomyces bainier* è stato confrontato con quella conciata al cromo. La crescita delle muffe sulle pelli conciate al cromo è stata osservata alla fine di un periodo di incubazione di tre giorni; invece le muffe, sulle pelli conciate con la combinazione ossazolidina-nano-SiO₂, si sono sviluppate dopo un periodo di incubazione di sei giorni.

I risultati hanno indicato, quindi, che le pelli trattate con nano-SiO₂ presentano una maggiore resistenza antimuffa rispetto alle pelli wet-blue.

Altre ricerche sono state condotte per l'applicazione antimicrobica di nano-SiO₂ nella fase di rifinitura del cuoio e nei materiali per calzature.

Nano-ZnO

L'azione antimicrobica delle nanoparticelle di ossido di zinco (ZnO NPs) è attribuibile a tre principali meccanismi: rilascio di ioni Zn²⁺, che penetrando attraverso la parete cellulare danneggiano il contenuto citoplasmatico, generazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) ed interazioni fisiche con la parete cellulare batterica.

Grazie alla sua elevata stabilità e all'eccellente comportamento antibatterico, le nanoparticelle di ossido di zinco hanno attirato un'ampia attenzione nell'industria conciaria. Ad esempio, nano-ZnO con dimensioni delle particelle di 25-35 nm è stato utilizzato per preparare cuoi per sottopiedi per calzature da bambini con funzione di resistenza antimicrobica.

L'ultrasonificazione è stata adottata per accelerare l'immersione della pelle per sottopiede nell'emulsione contenente nano-ZnO. Il prodotto ottenuto ha mostrato oltre il 97% del tasso di inibizione contro i microbi (batteri, muffe, ecc.) isolati nelle scarpe per bambini; anche dopo 10 trattamenti di lavaggio con acqua oppure 6 cicli di immersione del sottopiede nel sudore, è stato osservato oltre il 92% del tasso di inibizione; ciò sta ad indicare che l'effetto antimicrobico del sottopiede ottenuto è duraturo.

Inoltre nano-ZnO, sintetizzato con il metodo di precipitazione, è stato applicato durante il processo di riconcia di pelli di capra con l'obiettivo di ottenere una pelle antibatterica. Al fine di determinare le proprietà antibatteriche delle pelli in crust nei confronti delle specie *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Clostridium perfringens*, è stato utilizzato il metodo della diffusione in agar con osservazione delle zone di inibizione intorno ai campioni di cuoio. I risultati dello studio hanno evidenziato che nano-ZnO inibisce la crescita dei batteri senza influire sulla qualità della pelle.

Nano-Cu

Il rame è forse il più noto metallo antimicrobico utilizzato fino ad oggi; l'uso del rame in medicina, come agente antisettico e anti-infiammatorio, risale a migliaia di anni fa.

La ricerca moderna ha identificato molteplici meccanismi antimicrobici per il rame come ad esempio la permeabilizzazione della membrana plasmatica, la perossidazione lipidica della membrana, l'alterazione delle proteine e così via.

Studi su coronavirus, non SARS-CoV-2, quali il virus della SARS e della MERS, suggeriscono che il tempo di sopravvivenza di questi patogeni sulle superfici, in condizioni sperimentali, oscilla da poche ore fino ad alcuni giorni in dipendenza del materiale interessato, della concentrazione, della temperatura e dell'umidità. Va sottolineato che tale dato si riferisce al reperimento di RNA del virus e non al suo isolamento in forma vitale, e quindi non correlato alla sua reale infettività.

Dati più recenti relativi alla persistenza del virus SARS-CoV-2 ne confermano la capacità di persistenza su plastica e acciaio inossidabile che, in condizioni sperimentali, è confrontabile a quella del virus della SARS (SARS-CoV-1), mostrando anche un analogo decadimento esponenziale nel tempo. Sulle plastiche e l'acciaio inossidabile il virus può resistere fino a 72 ore, anche se la carica infettiva sui suddetti materiali si dimezza dopo circa 6 ore e 7 ore, rispettivamente. Le superfici sulle

quali si ha una minore persistenza sono il rame e il cartone, dove è stato osservato un abbattimento completo dell'infettività dopo 4 ore per il rame e 24 ore per il cartone.

Nel settore conciario le nanoparticelle di rame con dimensioni comprese fra 7-15 nm, ottenute per irradiazione a microonde sottoforma di sospensione colloidale, sono state utilizzate per trattare pelli di vitello in crust; i risultati sperimentali ottenuti hanno evidenziato che le nanoparticelle di rame (CuNPs) esercitano una promettente attività antimicrobica nei confronti dei batteri esaminati come ad esempio *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Inoltre il rame, sottoforma di complesso Cu(II) con un derivato benzotiazolo, è stato impiegato per il trattamento antimicrobico di pelli per fodera per calzature evidenziando una adeguata attività antimuffa e antibatterica.

In particolare lo studio ha evidenziato che la fodera della scarpa contenente più di 27,03 g/kg del composto antimicrobico a base di rame può formare chiare zone di inibizione con diametri di 25-55 mm, inibire la crescita del microrganismo dopo essere stato inoculato sui mezzi di coltura della piastra e raggiungere un rapporto di inibizione superiore al 90%.

Conclusioni

Normalmente, i microorganismi che si sviluppano sulle pelli conciate, semiconciate e finite sono muffe del tipo *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, ecc.; in tale contesto i biocidi utilizzati per il controllo della crescita di tali microorganismi svolgono adeguatamente la loro funzione antimicrobica in particolare da un punto di vista della qualità della preservazione della pelle, del cuoio e dei suoi manufatti. Per quanto riguarda, invece, la problematica della sicurezza chimica di tale biocidi, in termini di tossicità, il loro impiego è motivo di preoccupazione sia per la salute dei consumatori che per l'impatto ambientale. Infatti, ad esempio, diversi biocidi impiegati nel settore conciario sono soggetti a restrizioni previste nei requisiti dei capitolati delle più famose case di moda, in alcuni marchi ecologici e così via.

La necessità, quindi, di ridurre l'impatto dei biocidi sulla salute e sull'ambiente, ha indirizzato la ricerca scientifica verso lo sviluppo di agenti antimicrobici più sostenibili; risultati incoraggianti sono stati ottenuti sia con l'impiego di sostanze organiche naturali come gli oli essenziali, il chitosano e i tannini sia con agenti di natura inorganica sottoforma di materiali nanostrutturati.

Come conseguenza dell'emergenza COVID-19 è cresciuto l'interesse del mercato e della ricerca scientifica verso lo sviluppo di materiali non solo con proprietà antibatteriche ma anche con attività antivirale mediante trattamenti di rivestimento capaci di inattivare le particelle antivirali per semplice contatto con la superficie. Al riguardo anche l'industria conciaria, di recente, ha sviluppato e messo in commercio dei cuoi rifiniti realizzati con una tecnologia innovativa che garantisce una elevata protezione contro batteri e virus. Per la valutazione delle proprietà antivirali di alcuni materiali (es. plastiche e tessuti) i metodi di prova applicabili possono essere ISO 21702:2019 – Measurement of antiviral activity on plastics and other non-porous surfaces) e/o ISO 18184:2019 – Textiles – Determination of antiviral activity of textile products). Nel caso specifico dei cuoi con particolari proprietà antimicrobiche, recentemente proposti sul mercato, alcuni di essi sono stati testati con i metodi ISO 21702:2019 per l'attività antivirale e UNI-EN-ISO 16187:2013 – metodo di prova per verificare l'attività antibatterica dei componenti delle calzature per l'attività antibatterica.

Per altri cuoi, invece, viene soltanto evidenziato che il trattamento antibatterico ed antivirale consente la non sopravvivenza di batteri e virus sui pellami, con un livello di protezione efficace fino al 99,9%.

In ogni caso il lancio pubblicitario da parte delle aziende conciarie non riporta dettagli circa la tecnologia innovativa impiegata per il trattamento antibatterico e antivirale; tuttavia è possibile che essa possa essere stata realizzata con l'impiego, tra l'altro, nella fase di rifinizione di nanomateriali del tipo nano-TiO₂ e nano-Ag. Infatti, come viene evidenziato in questo articolo e dalla letteratura scientifica, l'uso di tali materiali può contribuire a migliorare alcune caratteristiche prestazionali del cuoio come l'attività antimicrobica, l'autopulenza, la resistenza al fuoco, l'idro/oleorepellenza, ecc.

Bibliografia

1. Naviglio B., Aveta R., Comite G., Batteri e muffe nell'Industria Conciaria: identificazione, cause e prevenzione dei danni, *Cuoio, Pelli e Materie Concianti (CPMC)*, 79, 2, 93-106, 2003.
2. Zulfe U. B., Review of the scientific and technological literature of fungicides in tannery industry: reducing the use and increasing the efficiency of fungicides in the leather industry, XXXV IULTCS CONGRESS, Dresden 2019.
3. Kleban M., Preserving agents in the leather production process, *World Leather*, 3, 20-24, 2008.
4. Gu H., Zhao L., Ma J., Yang Y., Zhao C., Chen W., Control of microorganisms on tanned Leather: from fungicide to antimicrobial function leather, *Journal American Leather Chemists Association (JALCA)*, 111, 69-87, 2016.
5. Kaygusuz M., Application of antimicrobial nano-materials on leather: a review, *Journal Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC)*, 101, 4, 173-178, 2017.
6. Bielak E., Marcinkowska E., Cholewinska J.S., The durability of antimicrobial effect of leather finished with oregano oil, *Journal American Leather Chemists Association (JALCA)*, 112, 377-386, 2017.
7. Battaglia A., Poles E., Giovando S., Gotti M., Antibacterial properties of leathers, natural tannins and their interactions with shoe bacteria, *World Leather*, 4, 14-19, 2020.
8. Barros M.C., Fernandes I.P., Amaral J.S., Pinto V., Ferreira, M.J., project QREN-ADI-1585-Advancedshoe, book part, Nova Science Publishers, 2011.
9. Naviglio B., Caracciolo D., Calvanese G., Le nanotecnologie e il cuoio, *Cuoio, Pelli e Materie Concianti (CPMC)*, 84, 2, 83-106, 2008.
10. Imani S.M., Ladoucer L., Marshall T., Maclachlan R., Soleymani L., Didar T.F., Antimicrobial nanomaterials and coatings: Current mechanisms and future perspectives to control the spread of viruses including SARS-COV-2, *ACS Nano*, 14, 12341-12369, 2020.
11. Deshmuk S.P., Patil S. M., Mullani S.B., Delekar S.D., Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review, *Material Science & Engineering, C 97*, 954-965, 2019.
12. Salleh A., Naomi R., Utami N. D., Mohammad A. W., Mahmoudi E., Mustafa N., Fauzi M. B., The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: A mechanism of action, *Nanomaterials*, 10, 1566, 2020.
13. Pollini M., Paladini F., Licciulli A., Maffezzoli A., Sannino A., Nicolais L., Antibacterial natural leather for application in the public transport system, *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(2), 239-245, 2013.
14. Maldonado-Vega M., Guzman D., Camarena-Pozos D.A., Castellanos-Arevalo A.P., SalinesRamirez A., Garibo D., Garcia M.R., Pestryakov A., Bogdanchikova N., Application of silver nanoparticles to reduce bacterial growth on leather for footwear manufacturing, *Journal of Applied Research and Technology*, 19, 41-48, 2021.
15. Chen Y., Fan h., Shi B., Nanotechnologies for leather manufacturing: A review, *Journal American Leather Chemists Association (JALCA)*, 106, 260-273, 2011.
16. Gao D.G., Ma J.Z., Lv B., Zhang J., Collagen modification using nanotechnologies: A Review, *Journal American Leather Chemists Association (JALCA)*, 108, 392-400, 2013.
17. Paribello C., Biocompositi contenenti ossido di zinco nanostrutturato per wound dressing, Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili-Politecnico di Torino, 2020.
18. Vincent M., Duval R.E., Hartemann P., Deutsch E., Contact killing and antimicrobial properties of copper, *Journal of Applied Microbiology*, 124, 1032-1046, 2017.
19. Istituto Superiore di Sanità, Rapporto ISS COVID-19, n.25/2020.
20. Haibin G., Wuyong C., Changqing Z., Xia H., New antimicrobial complex of copper (II) with benzothiazole derivate: Synthesis and application in leather industry, *Journal American Leather Chemists Association (JALCA)*, 103, 114-118, 2008.

