

# CANDEGGIO

Il termine candeggio (o sbianca) indica tutti quei trattamenti il cui scopo è eliminare dalle fibre le colorazioni naturalmente presenti, che solitamente hanno tonalità beige, giallo, arancio-bruno. Tonalità che, mentalmente, noi associamo al sudiciume, al degrado, all'invecchiamento.

Il candeggio può basarsi sulla eliminazione delle sostanze coloranti presenti sulla fibra: si parla di candeggio CHIMICO, che può essere OSSIDANTE o RIDUCENTE.

Nel primo caso, le molecole vengono più o meno completamente distrutte: l'effetto è drastico, duraturo, ma può degradare anche la fibra.

Nel secondo caso vengono modificate le molecole rendendole incapaci di assorbire la luce: l'effetto è più blando, meno dannoso per la fibra, ma talvolta il colore può gradatamente riapparire.

Le fibre naturali hanno una diversa resistenza al candeggio: cellulosiche > seta > lana.

Il candeggio OTTICO serve invece a coprire le colorazioni lasciate da quello chimico. Oggi viene effettuato perlopiù con coloranti fluorescenti (effetto discoteca, o "più bianco del bianco")

# COLORE E CANDEGGIO

In termini estremamente semplificati, possiamo dire che una sostanza ORGANICA (come quelle che sostituiscono sia le fibre, sia la maggior parte delle sostanze coloranti) presenta un colore (cioè ASSORBE LA LUCE VISIBILE) quando nella sua struttura sono presenti lunghe catene di elettroni *delocalizzati*, che possono cioè (approssimativamente) *scorrere* lungo la molecola. L'assorbimento della luce corrisponde ad uno spostamento degli elettroni rispetto alla loro "posizione di equilibrio".

Il candeggio ossidante consente di "agganciare" a questi elettroni delocalizzati dei nuovi gruppi (OH, COOH) che si fissano interrompendo irreversibilmente la coniugazione, o addirittura nello spezzare la molecola in corrispondenza delle *insaturazioni* (degli elettroni "mobili").

Il candeggio riducente consiste nell'interrompere la delocalizzazione legando dei gruppi (p. es., H) che non ne distruggono irreversibilmente la struttura, e che eventualmente possono essere rieliminati.

# CANDEGGIO OSSIDANTE

Il candeggio ossidante viene svolto con composti del cloro o con perossidi. I candeggianti più comuni sono:

IPOCLORITI (di sodio o di calcio)  
CLORITI e BIOSSIDO DI CLORO  
ACQUA OSSIGENATA  
PEROSSIDI (perborati e percarbonati).

Il candeggio con ipoclorito è estremamente energico, costa poco, è adatto anche all'uso domestico. Porta facilmente al degrado delle fibre. Va evitato sulle fibre proteiche e su alcune sintetiche (elastomeri uretanici).

Il clorito, e il biossido di cloro che si libera dalla sua decomposizione, hanno una azione più blanda, non danneggiano le fibre; hanno lo svantaggio della maggiore tossicità di  $\text{ClO}_2$  rispetto a  $\text{Cl}_2$  che si libera dagli ipocloriti.

L'acqua ossigenata è un ossidante quasi ideale: la sua azione è graduabile, danneggia poco le fibre, non porta a residui dannosi per l'ambiente. Richiede però maggiori precauzioni per l'uso.

Perborati, percarbonati ed altri perossidi sono meno usati in campo industriale; hanno grande importanza per i trattamenti di manutenzione e vengono aggiunti ai detersivi.

# CANDEGGIO RIDUCENTE

Il candeggio riducente viene svolto perlopiù con composti dello zolfo. I candeggianti più comuni sono:

ditioniti (detti tradizionalmente IDROSOLFITI)  
derivati ditionito-formaldeide (sali di zinco o di sodio)  
acido formamidinsolfonico ("biossido di tiourea")  
più anticamente solfiti e anidride solforosa.

Gli "idrosolfiti" e loro derivati hanno uso molto ampio, vengono usati sia come sbiancanti che in molti cicli di lavorazione in cui si richiede un energico trattamento riducente.

I ditioniti sono spesso origine di incidenti: reagiscono violentemente con l'acqua sviluppando gas che si autoaccendono.

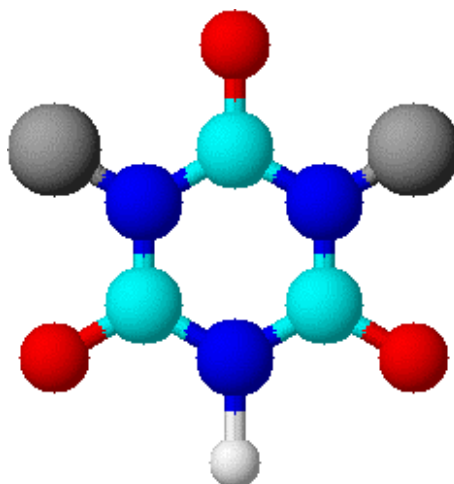
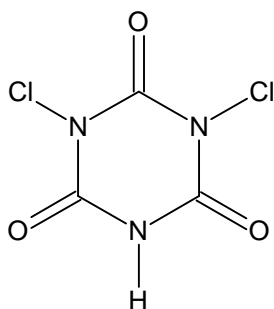
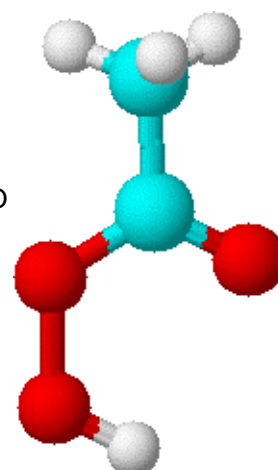
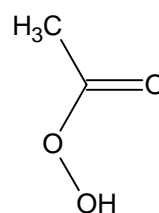
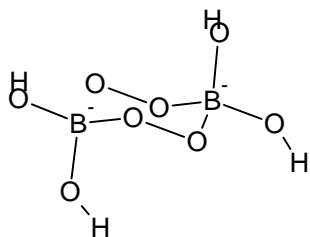
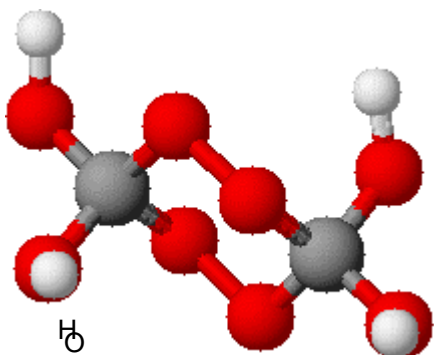
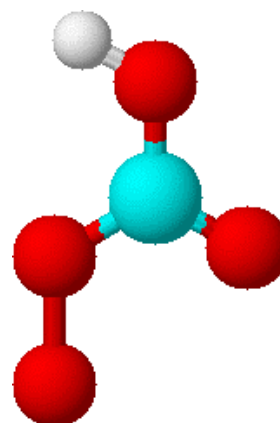
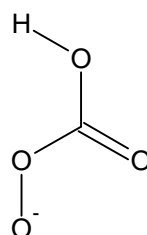
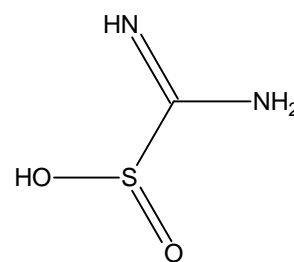
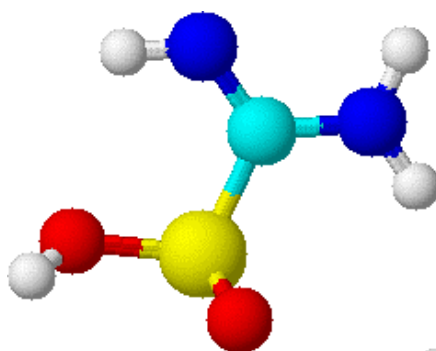
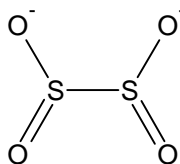
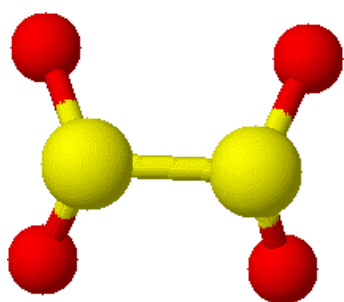
I loro derivati con formaldeide e zinco sono molto usati anche per i processi di stampa; comportano lo svantaggio di scaricare acque reflue ricche di ioni del metallo.

I trattamenti riducenti sono spesso abbinati a quelli ossidanti: dopo aver ossidato le sostanze organiche labili, si riducono i loro prodotti di degrado.

I riducenti hanno anche l'effetto di arrestare il degrado causato alle fibre, e di eliminare l'odore del cloro (ANTICLORO).

# AGENTI CANDEGGIANTI

Si riportano di seguito le formule di struttura e i modelli 3D di alcuni importanti candeggianti



# POTENZIALI DEI CANDEGGIANTI

Il meccanismo di reazione ed il potenziale redox influenzano fortemente l'effetto del candeggio. L'ossidazione con ipoclorito (o con Cl<sub>2</sub>) comporta la possibilità di sostituzioni in catena oltre che di attacco a gruppi laterali aromatici.

Questo fra l'altro sconsiglia l'uso di ipoclorito a causa della formazione di AOX.

L'acqua ossigenata trova un uso sempre più ampio anche a causa della modulabilità dell'attacco in funzione del pH.

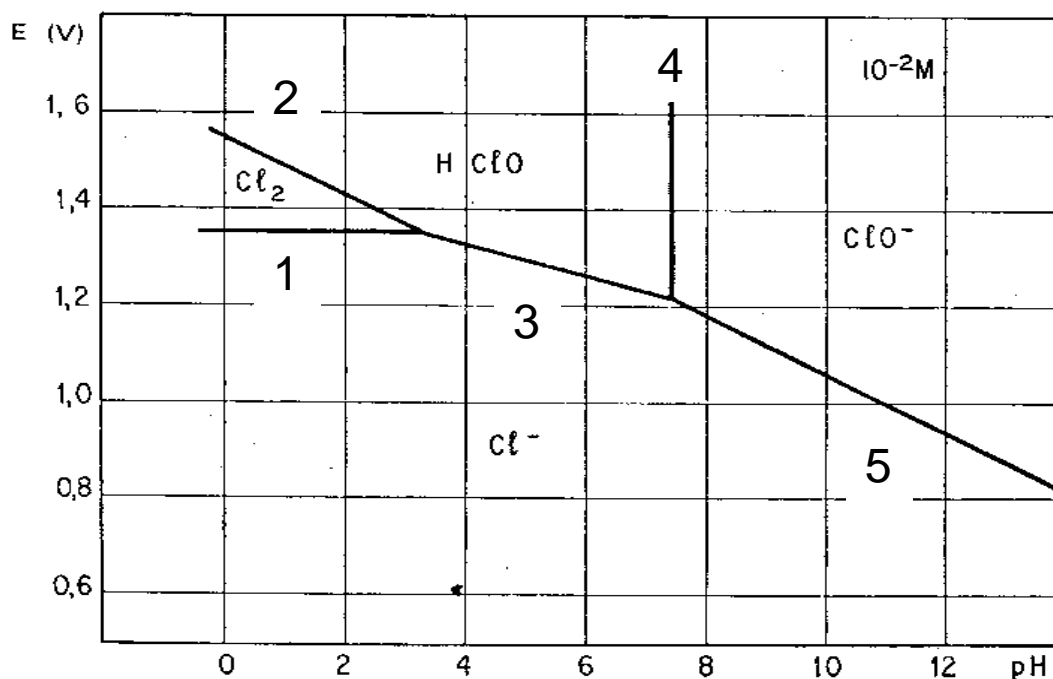
Per le reazioni dei sistemi ossidanti più diffusi si osservano i seguenti potenziali:

Reazione disem icella	<i>E</i> <sub>0</sub>
$O_{3(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow O_{2(g)} + H_2O$	1.78
$HClO_2 + 3 H^+ + 4 e^- \leftrightarrow Cl^- + 2 H_2O$	1.57
$ClO_2 + 4 H^+ + 5 e^- \leftrightarrow Cl^- + 2 H_2O$	1.51
$HClO + H^+ + 2 e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
$Cl_2 + 2 e^- \leftrightarrow 2 Cl^-$	1.36
$O_{3(g)} + H_2O + 2 e^- \leftrightarrow O_{2(g)} + 2 OH^-$	1.24
$ClO_{2(aq)} + e^- \leftrightarrow ClO_2^-$	0.95
$ClO^- + 2 H_2O + 2 e^- \leftrightarrow Cl^- + 2 OH^-$	0.90
$ClO_2^- + 2 H_2O + 4 e^- \leftrightarrow Cl^- + 4 OH^-$	0.78
$2 SO_3^{2-} + 2 H_2O + 2 e^- \leftrightarrow S_2O_4^{2-} + 4$	-1.12

si sono messi in evidenza i coefficienti di H<sup>+</sup> ed OH<sup>-</sup> dal momento che influiscono pesantemente su *E*<sub>0</sub> della reazione a causa della loro posizione nell'equazione di Nernst

# CANDEGGIO CON IPOCLORITI

Il diagramma potenziale-pH del sistema cloro - ipoclorito - HClO è uno schema ben noto.



Le rette tracciate corrispondono alle seguenti reazioni:

- 1)  $Cl_2 + 2 e^- = 2 Cl^-$
- 2)  $HClO + H^+ + e^- = \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$
- 3)  $HClO + H^+ + 2 e^- = Cl^- + H_2O$
- 4)  $HClO + H_2O = ClO^- + H_3O^+$
- 5)  $ClO^- + 2 H^+ + 2 e^- = Cl^- + H_2O$

A pH < 9 viene favorita la formazione di radicali ClO ed OH, i quali hanno una azione ossidante incontrollata capace di ossidare fortemente la cellulosa.

Il candeggio della cellulosa con ipoclorito porta alla formazione di cloroammine che in seguito causano attacco idrolitico - ossidativo.

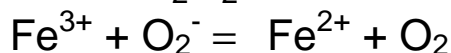
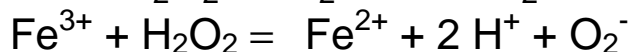
E' in genere opportuno provvedere ad un trattamento *anticloro* con bisolfito.

# CANDEGGIO CON PEROSSIDI

Acqua ossigenata e perossidi si prestano al candeggio di quasi tutte le fibre. Il chimismo dei sistemi ossidanti è complesso e prevede l'intervento, più o meno rilevante in funzione del pH, di metalli, di chelanti delle specie  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{OH}$  fra cui quest'ultimo ha un enorme potenziale redox  $\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$ ,  $E_0 = 2.33$  a pH 7 e la tendenza ad attaccare indiscriminatamente la struttura di ogni molecola organica trascurabile, in condizioni usuali, l'azione di O monoatomico nonché di specie metalliche altovalenti come  $\text{FeO}^{2+}$

Va evitata la presenza di cationi metallici quali  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  e simili che possono catalizzare l'innesco di cicli di reazioni tipo - Fenton

Le principali reazioni del ciclo di Fenton sono le seguenti:



le quali portano a rapida decomposizione del bagno ma anche ad ossidazioni indiscriminate.

L'acqua ossigenata viene in genere impiegata in ambiente alcalino

(ma con pH < 8.5 per lana, <10 per seta)

in presenza di sostanze stabilizzatrici e chelanti  
Talune di queste (silicati) hanno effetto deleterio sulla mano dei tessuti di cotone