



GELATINA FOTOGRAFICA

Sommario

Introduzione.....	2
Amminoacidi.....	2
Struttura dipolare degli amminoacidi	3
Punto isoelettrico	4
Legame peptidico.....	5
Strutture delle proteine.....	6
Produzione della gelatina.....	12
Proprietà fotografiche della gelatina.....	18

Introduzione

Il legante (o colloide protettore) è un polimero naturale appartenente al gruppo delle proteine. Il termine **proteina** indica molecole organiche che rappresentano, per così dire, la sostanza della vita; sono presenti con funzione di sostegno in gran parte della struttura corporea animale; si trovano come costituenti essenziali in tutte le cellule viventi, compongono la parte principale della pelle, dei muscoli, dei tendini, dei nervi e del sangue, formano gli enzimi, gli anticorpi e numerosi ormoni.

Chimicamente le proteine sono dei grossi polimeri di tipo poliammidico; i monomeri dai quali derivano sono gli α -amminoacidi. Ogni molecola di proteina contiene centinaia o migliaia di unità e, poiché gli amminoacidi naturali sono almeno ventisei, il numero delle combinazioni possibili è quasi infinito.

Amminoacidi

Gli amminoacidi che compongono le proteine sono 26; alcuni di questi sono noti come **amminoacidi essenziali**, perché devono essere somministrati agli animali durante la loro crescita, dato che evidentemente questi ultimi sono incapaci di sintetizzarli dalle altre sostanze alimentari.

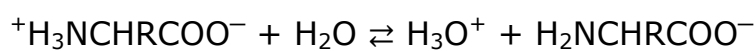
Poiché si tratta sempre di α -amminoacidi, essi presentano una serie di proprietà chimiche comuni, e una di queste è proprio la possibilità di formare le lunghe catene poliammidiche che costituiscono le proteine.

Sotto altri aspetti le strutture di questi composti variano molto; così molti amminoacidi, oltre al gruppo carbossilico ed a quello amminico in alfa rispetto ad esso, hanno un secondo gruppo carbossilico o un potenziale gruppo carbossilico sotto forma di ammidi; questi composti sono chiamati **amminoacidi acidi**. Alcuni hanno invece un secondo gruppo basico, che può essere un gruppo amminico, un gruppo guanidinico o l'anello dell'imidazolo; questi sono gli **amminoacidi basici**. Alcuni degli amminoacidi contengono sistemi ciclici benzenici o eterociclici, gruppi ossidrilici, fenolici o alcolici, atomi di alogeni o di zolfo.

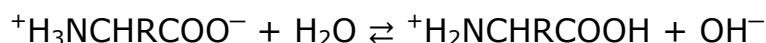
Struttura dipolare degli amminoacidi

Anche se si dice comunemente che gli amminoacidi contengono un **gruppo amminico** e un **gruppo carbossilico** ($H_2N-CHR-COOH$), alcune loro proprietà, sia chimiche sia fisiche, non concordano con questa struttura:

- a differenza delle ammine e degli acidi carbossilici, gli amminoacidi sono solidi cristallini non volatili, che fondono con decomposizione a temperature molto alte;
- sono insolubili nei solventi apolari come l'etere di petrolio, il benzene o l'etere; sono invece abbastanza solubili in acqua;
- le loro soluzioni acquose si comportano come soluzioni di sostanze ad alto momento dipolare;
- le costanti di acidità e di basicità sono basse per i gruppi $-COOH$ e $-NH_2$ (nelle soluzioni acquose l'acidità e la basicità di un acido e della sua base coniugata, ad esempio CH_3COOH e CH_3COO^- o $CH_3NH_3^+$ e CH_3NH_2 , sono legate dall'espressione $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$). Per la glicina si ha:

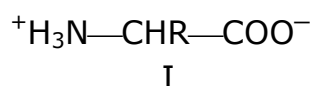


$$K_a = [H_3O^+][H_2NCHR\text{COO}^-] / [{}^+H_3NCHR\text{COO}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$$



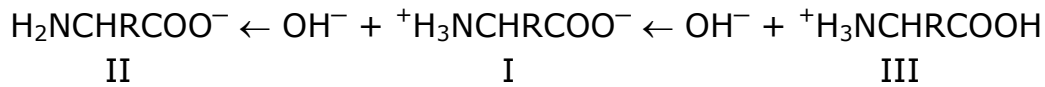
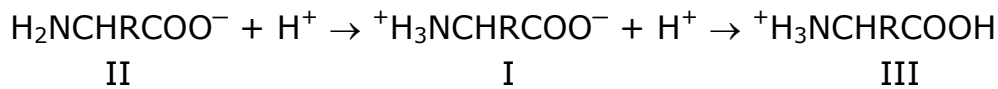
$$K_b = [{}^+H_2NCHR\text{COOH}][OH^-] / [{}^+H_3NCHR\text{COO}^-] = 2,5 \cdot 10^{-12}$$

Tutte queste proprietà concordano perfettamente con una struttura ionica dipolare del tipo I:



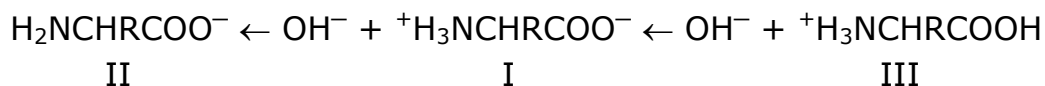
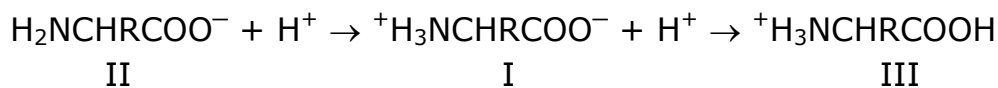
e le proprietà fisiche (punto di fusione, solubilità, alto momento dipolare) sono quelle prevedibili per un sale di questo tipo.

Bisogna tenere presente che gli ioni che hanno un gruppo $-NH_2$ o un gruppo $-COOH$ libero, sono in equilibrio con lo ione dipolare I; di conseguenza gli amminoacidi danno le reazioni caratteristiche tanto delle ammine che degli acidi carbossilici:



Punto isoelettrico

Il comportamento di una soluzione di un amminoacido posta in un campo elettrico dipende dal suo pH.



In una soluzione nettamente alcalina gli anioni II sono in quantità maggiore dei cationi III e c'è una migrazione totale dell'amminoacido verso l'anodo; in una soluzione nettamente acida sono in eccesso i cationi III e l'amminoacido migra verso il catodo. Se II e III sono in quantità esattamente uguali, l'amminoacido non migra: in queste condizioni ogni molecola esiste come ione positivo e come ione negativo per una durata di tempo esattamente uguale e ogni piccolo movimento nella direzione di un elettrodo è successivamente annullato da un uguale movimento in senso opposto verso l'altro elettrodo. La concentrazione di idrogenioni (pH) alla quale un dato amminoacido non migra per azione di un campo elettrico si chiama **punto isoelettrico** dell'amminoacido.

Un acido monoammino-monocarbossilico, $\text{}^+\text{H}_3\text{NCHRCOO}^-$, è talvolta più acido che basico (ad esempio la glicina: $K_a = 1,6 \cdot 10^{-10}$ e $K_b = 2,5 \cdot 10^{-12}$). Se si sciolgono in acqua i cristalli di un amminoacido di questo tipo, la soluzione risultante contiene più anione II ($\text{H}_2\text{NCHRCOO}^-$) che catione III ($\text{}^+\text{H}_3\text{NCHRCOOH}$) e questo sovrappiù di ionizzazione dello ione ammonio ad ammina ($\text{I} \rightleftharpoons \text{II} + \text{H}^+$) deve essere annullato per aggiunta di acido fino a raggiungere il punto isoelettrico, che perciò si troverà a un pH minore di 7; così ad esempio per la glicina il punto isoelettrico è a pH 6,1.

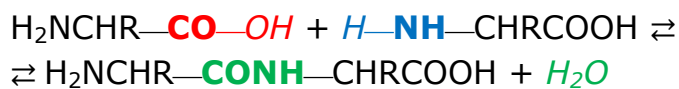
Un amminoacido ha generalmente al punto isoelettrico il suo minimo di solubilità, dato che è massima la sua concentrazione in ione dipolare.

Facendo variare il pH, aumenta la concentrazione di uno degli ioni più solubili II o III.

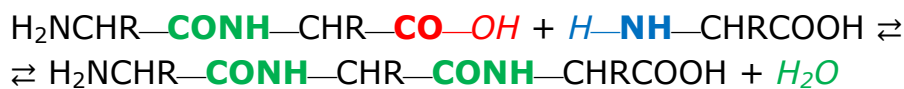
Legame peptidico

I **peptidi** sono delle ammidi formate per policondensazione, conseguente all'interazione tra il gruppo amminico ed il gruppo carbossilico dei monomeri (α -amminoacidi).

Per reazione tra due monomeri si ottiene un dimero:

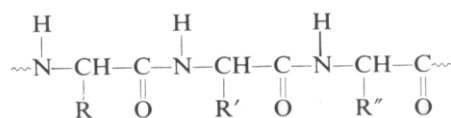


Poiché il dimero ottenuto presenta alle due estremità rispettivamente un gruppo amminico ed un gruppo carbossilico, è ancora in grado di reagire su entrambi i lati con un terzo monomero per dare un trimero:



Come si può facilmente constatare, anche il trimero presenta alle due estremità un gruppo amminico ed un gruppo carbossilico ed è quindi in grado di reagire su entrambi i lati con un quarto monomero per dare un tetramero e così via.

In questo modo la catena peptidica è in grado di crescere ad entrambe le estremità; ad ogni reazione con un monomero si forma un nuovo legame ammidico —NHCO— (indicato come **legame peptidico**) ed una nuova molecola di acqua.



Secondo il numero di amminoacidi che formano la molecola, si avranno dipeptidi, tripeptidi e così via fino ai **polipeptidi** (per convenzione i peptidi sono indicati come polipeptidi fino a un peso molecolare di 10.000 e come proteine oltre questo valore).

Per rappresentare le strutture peptidiche si scrive convenzionalmente all'estremità sinistra l'**amminoacido N-terminale** (avente cioè il gruppo

amminico libero) e all'estremità destra l'**amminoacido C-terminale** (avente il gruppo carbossilico libero).

Le proteine sono formate da catene peptidiche, cioè da unità di amminoacidi legati tra loro da legami ammidici.

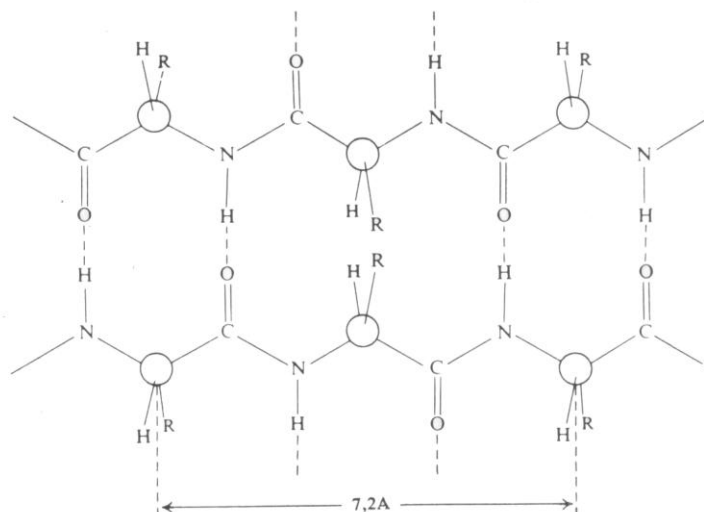
Esse differiscono dai polipeptidi perché hanno un peso molecolare superiore (per convenzione oltre 10.000) e strutture più complesse.

Le molecole peptidiche e proteiche presentano ancora alle due estremità un gruppo amminico ed uno carbossilico e quindi mantengono una struttura dipolare, seppure sempre più debole all'aumentare della lunghezza della catena. Questo spiega il tipico comportamento colloidale liofilo delle molecole dei peptidi e, in particolare, della gelatina.

Strutture delle proteine

Le proteine si dividono in due grandi classi: le **proteine fibrose**, che sono insolubili in acqua, e le **proteine globulari**, che sono solubili in acqua o nelle soluzioni acquose di acidi, basi e sali (queste soluzioni sono colloidali a causa delle grosse dimensioni delle molecole proteiche). La differenza di solubilità fra le due classi è dovuta alla diversa forma molecolare, come indicato sommariamente dai loro nomi.

Le molecole delle proteine fibrose sono lunghe e filiformi e tendono a disporsi una accanto all'altra formando delle fibre allungate: spesso sono legate tra loro in diversi punti da legami di idrogeno. Ne consegue che le forze intermolecolari, che devono essere vinte dal solvente, sono molto forti.



Ipotetica struttura piana di una proteina. Catene completamente allungate e con disposizione antiparallela; le catene adiacenti sono tenute insieme da legami d'idrogeno. Le catene laterali (R) sono piuttosto ravvicinate.

Le molecole delle proteine globulari sono ripiegate in unità compatte che spesso assomigliano a forme sferoidali. Il ripiegamento avviene in modo che le parti idrofobiche siano voltate verso l'interno, l'una contro l'altra, e lontane dall'acqua; le parti idrofile - ad esempio i gruppi che hanno delle cariche - tendono a costellare la superficie dove si trovano, vicino all'acqua. I legami di idrogeno sono interni e le superfici di contatto fra le molecole sono piccole. Le forze intermolecolari sono in questo caso relativamente basse.

La struttura molecolare e intermolecolare determina non solo la solubilità delle proteine, ma fissa anche in linea generale le funzioni cui sono destinate.

Le proteine fibrose, date le loro caratteristiche di struttura e di insolubilità, costituiscono la materia essenziale dei tessuti animali.

Le proteine globulari servono a una quantità di funzioni collegate al mantenimento e alla regolazione dei processi vitali, funzioni che richiedono mobilità e quindi solubilità.

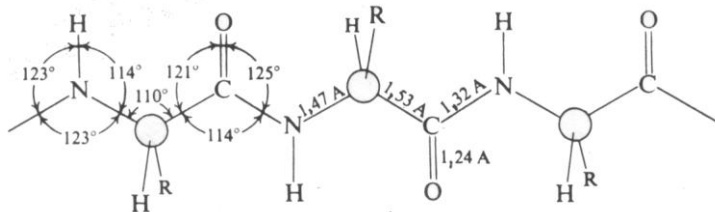
La precipitazione irreversibile delle proteine, chiamata **denaturazione**, è provocata dal calore, dagli acidi o dalle basi forti e da numerosi altri agenti; la coagulazione del bianco d'uovo con il calore è, ad esempio, la denaturazione dell'albumina.

Dopo aver stabilito che le proteine sono costituite da catene polipeptidiche, occorre chiarire come sono disposte queste catene nello spazio e in che rapporto stanno tra loro.

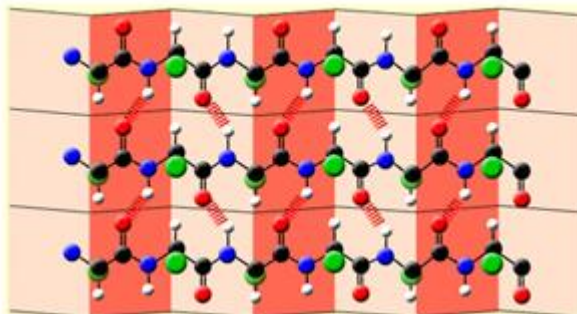
La maggior parte di quanto noto sulla struttura secondaria delle proteine è il risultato dell'analisi con i raggi X, che per molte proteine indica una ripetizione regolare di alcune unità strutturali.

Di importanza fondamentale è l'effetto stabilizzante dei legami di idrogeno (5-10 kcal/mole per ogni legame); di conseguenza, quanto maggiore è il numero dei legami di idrogeno, tanto più stabile sarà la struttura.

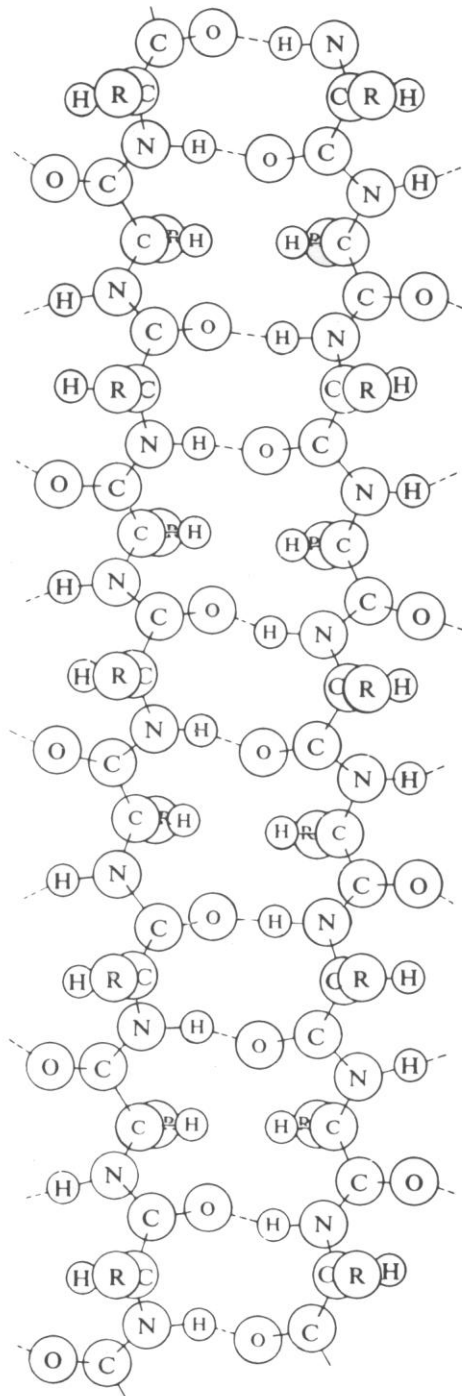
Come punto di partenza conviene considerare una struttura in cui le catene peptidiche sono piane e allungate, con andamento a zig-zag. Tali catene si trovano l'una a fianco all'altra in uno strato piano, e sono legate tra loro per mezzo di legami di idrogeno.



Una leggera contrazione delle catene peptidiche può far posto a catene laterali piccole o medie. Le catene giacciono ancora l'una accanto all'altra legate fra loro da legami di idrogeno, ma sono disposte come in uno strato ondulato, con una distanza alquanto minore fra i due amminoacidi alternati. Una struttura di questo tipo, chiamata **disposizione beta**, è stata proposta per la fibroina della seta.

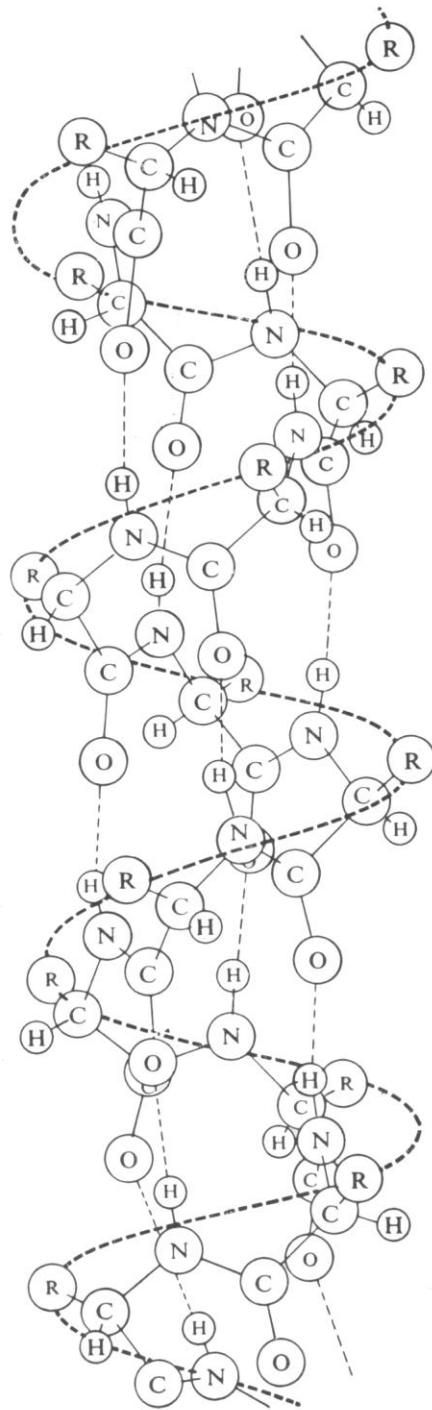


Foglietto beta. Rappresentazione di foglietti β (β -sheets) con tre catene parallele. Sono evidenziati i ponti idrogeno tra l'ossigeno (rosso) di una catena e l'idrogeno (bianco) della catena adiacente, che stabilizzano la struttura. In verde i gruppi laterali degli amminoacidi e in nero gli atomi di carbonio.



Struttura a strati ondulati (*disposizione beta*), proposta da Pauling per la fibroina della seta: molecole contratte per far posto a catene laterali di piccole e medie dimensioni; catene adiacenti con disposizione antiparallela; numerosi legami d'idrogeno tra catene adiacenti.

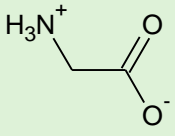
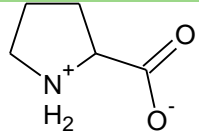
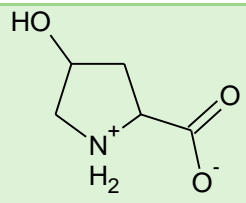
Quando le catene laterali sono molto voluminose, si ha un tipo di struttura completamente diverso; ogni catena è piegata in modo da formare un'elica (tipo scala a chiocciola). I legami di idrogeno uniscono parti diverse della stessa catena e stabilizzano l'elica di tipo destrorso.



Struttura ad α -elica, proposta da Pauling per l' α -cheratina, che lascia il posto a catene laterali di grosse dimensioni: elica destrorsa con 3,6 amminoacidi ad ogni giro; legami d'idrogeno all'interno della catena.

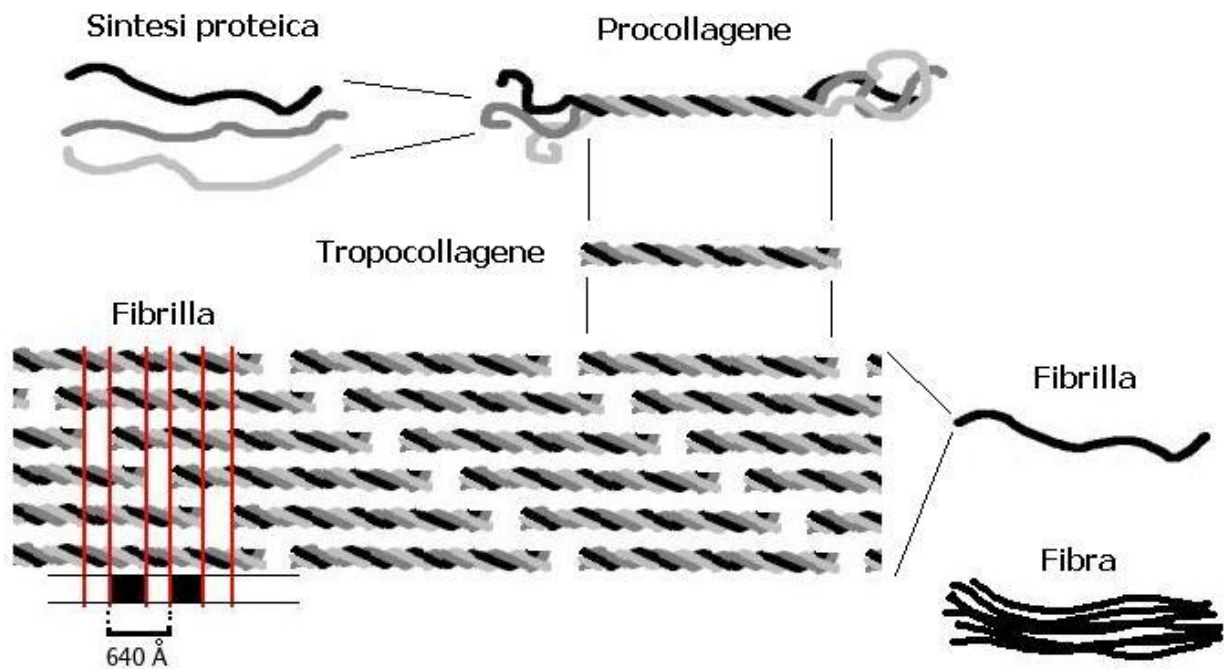
Sulla base della diffrazione dei raggi X c'è un terzo tipo di struttura, oltre a quelle α e β , nel campo delle proteine, e precisamente quella del collagene, la proteina dei tendini e della pelle (che, oltre all'ossein, è la materia prima dalla quale si ricava la gelatina fotografica).

Per ciò che riguarda la struttura primaria, il collagene è caratterizzato da una percentuale elevata di prolina e ossiprolina e dalle frequenti ripetizioni della sequenza Gly.Pro.Hypro.

Nome	Sigla	Struttura
Glicina	Gly	
Prolina	Pro	
Ossiprolina	Hypro	

L'anello pirrolidinico della prolina e dell'ossiprolina può influire sulla struttura secondaria in diversi modi: intanto l'azoto ammidico non possiede alcun atomo di idrogeno per i legami di idrogeno, poi l'anello pentatomico piano, assieme al gruppo ammidico anch'esso piano, impedisce l'estendersi della catena peptidica nella disposizione *beta* e allo stesso tempo non consente la compattezza strutturale dell' α -elica.

La struttura del collagene accoppia la disposizione a elica delle proteine di tipo *alfa* con i legami di idrogeno intermolecolari delle proteine di tipo *beta*. Tre catene peptidiche sono intrecciate l'una all'altra in una specie di elica a tre capi. Un'unità di glicina ogni tre posizioni di ciascuna catena lascia posto sufficiente per i voluminosi anelli pirrolidinici delle altre due catene; le tre catene sono strettamente unite l'una all'altra dai legami di idrogeno esistenti tra le unità di glicina e i gruppi —OH dell'ossiprolina.



Quando il collagene è bollito con acqua, si trasforma nella **gelatina**, una proteina idrosolubile: per raffreddamento la soluzione non separa il collagene, ma resta allo stato di gel. La gelatina ha un peso molecolare pari a un terzo di quello del collagene. Evidentemente il trattamento sfascia la treccia, spezzando i legami di idrogeno tra le catene e sostituendoli con legami di idrogeno con molecole di acqua.

Produzione della gelatina

La produzione industriale della gelatina richiede trattamenti accurati in un ambiente in un ambiente rigorosamente asettico. I ritagli di pelle di conceria e gli ossi, forniti da mattatoi e macelli, devono essere sottoposti a una serie complessa di lavorazioni così sintetizzabile:

Pelli

Lavaggio preliminare

Ha il compito di ripulire le pelli in arrivo dalle conerie, soprattutto per quanto riguarda le sostanze conservanti e depilanti di cui sono cosparse.

Trattamento al latte di calce

Consiste nel tenere le pelli in una soluzione di idrossido di calcio (Ca(OH)_2), di aspetto bianco lattiginoso, che svolge una triplice azione:

1. **solvatazione**: rompe la maggior parte dei legami di idrogeno tra legami peptidici di catene diverse e li ricostituisce con l'acqua, distruggendo la struttura tridimensionale delle catene proteiche;
2. **depolimerizzazione**: spezza in catene più corte le proteine in corrispondenza dei legami peptidici e porta il peso molecolare medio da $\cong 200.000$ u.m.a. a $40.000 - 60.000$ u.m.a.: il limite inferiore è adatto a gelatine tenere per emulsioni ad alta sensibilità, quello superiore a gelatine dure per emulsioni a bassa sensibilità;
3. **desolforazione**: forma con i composti solforati sali di calcio che precipitano in conseguenza del bassissimo prodotto di solubilità ed elimina quindi lo zolfo che ha una forte azione velante sui cristalli di AgX.

In considerazione della forte alcalinità della soluzione si opera a $3 - 12$ °C per $3 - 8$ settimane, al fine rallentare la cinetica e tenere sotto controllo il processo.

Trattamento acido

È alternativo a quello al latte di calce (ma meno usato) e consiste nel tenere le pelli in una soluzione di acido cloridrico (HCl); come il precedente attua la solvatazione e la depolimerizzazione, ma la gelatina ottenuta presenta caratteristiche fotografiche inferiori e richiede di essere successivamente sottoposta a disattivazione, data la presenza di sostanze, quali composti solforati, in grado di alterare le caratteristiche sensitometriche della futura emulsione fotografica; è utilizzato essenzialmente per le pelli suine, meno pregiate di quelle bovine per l'utilizzo fotografico.

Neutralizzazione

Serve a portare a valori prossimi al punto isoelettrico il pH fortemente alcalino della massa gelatinosa impregnata dalla soluzione di Ca(OH)_2 ; in caso contrario

si rischierebbe di avere una depolimerizzazione spinta della gelatina nel corso del trattamento successivo.

Estrazione gelatina

Consiste nel portare in soluzione le catene proteiche mediante tre successivi lavaggi con acqua a temperatura crescente (da $\cong 60$ °C per la prima estrazione a $\cong 85$ °C per la terza), per una durata operativa complessiva di circa 8 h.

Filtrazione

Serve a rendere limpide le tre soluzioni di gelatina eliminando tutte le impurezze in sospensione con appositi filtri (anche del tipo a letto di cellulosa).

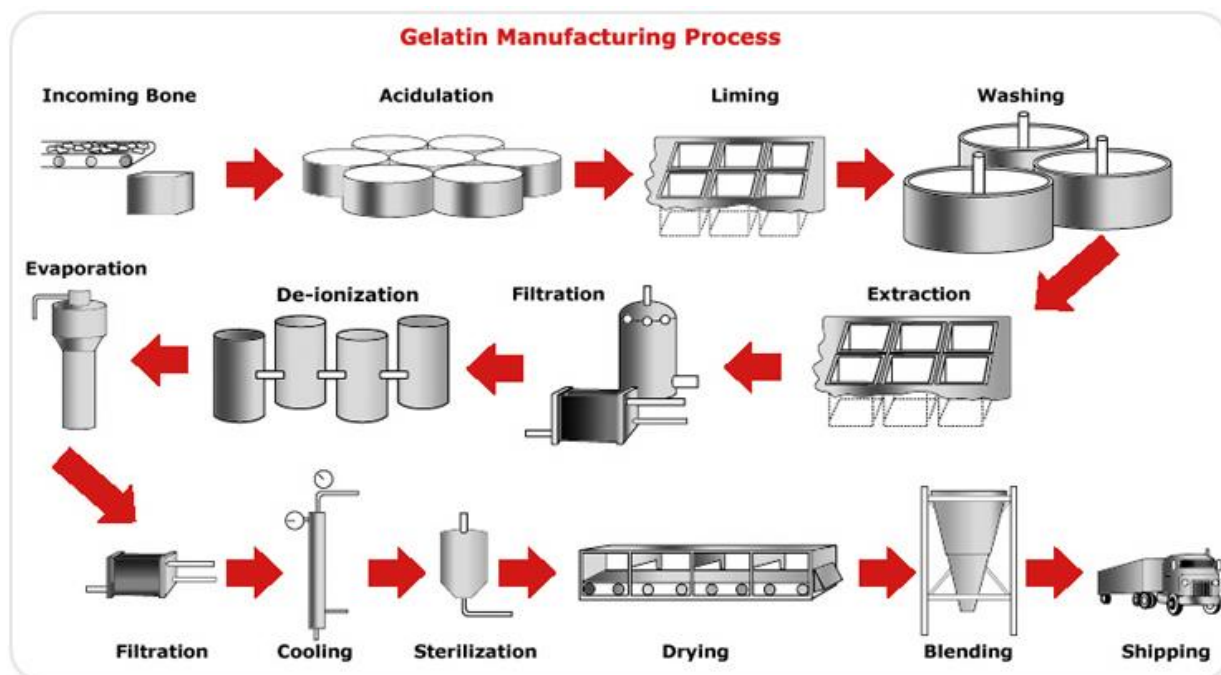
Disattivazione

È un trattamento utilizzato solo su soluzioni di gelatina contenenti sostanze in grado di alterare le caratteristiche sensitometriche della futura emulsione fotografica; la tecnica disattivante dipende dal tipo di sostanze attive dal punto di vista fotografico (per esempio resine a scambio ionico per molecole inorganiche e organiche solubili, percolazione per sostanze organiche, ecc.).

Gelificazione

È un trattamento facoltativo per cambiare lo stato del colloide da **sol** a **gel** mediante raffreddamento a 5 – 6 °C della soluzione di gelatina.

Ossi



Cernita e frantumazione

La cernita ha il compito di scartare gli ossi non adatti (per esempio perché con presenza eccessiva di tendini e cartilagini, queste ultime ricche di sostanze velanti); la frantumazione serve a sminuzzare gli ossi in parti più piccole per accelerare l'attacco chimico della parte inorganica (struttura portante) e mettere allo scoperto la parte inorganica (osseina), che è quella da cui si ottiene la gelatina.

Sgrassaggio

Solubilizza il grasso eventualmente presente. Può essere effettuato con l'impiego di opportuni solventi, successivamente recuperati e riciclati, o di vapore acqueo.

Lavaggio

Ha il compito di ripulire gli ossi da eventuali impurezze.

Pulitura

Serve ad eliminare le tracce di tendini e cartilagini rimaste dopo lo sgrassaggio.

Essiccamento

Serve ad essiccare gli ossi dopo lo sgrassaggio ed il lavaggio con acqua.

Setacciatura

Serve a selezionare gli ossi in base alla pezzatura; i frammenti troppo grandi sono rimandati alla frantumazione.

Acidulazione

È un trattamento con acido cloridrico (HCl), a 6 – 8 °C per 40 – 100 h, che solubilizza la parte inorganica degli ossi (essenzialmente fosfati e, in misura minore, carbonati) lasciando un residuo costituito da **osseina**.

Trattamento al latte di calce

Come per le pelli.

Neutralizzazione

Come per le pelli.

Estrazione gelatina

Come per le pelli.

Filtrazione

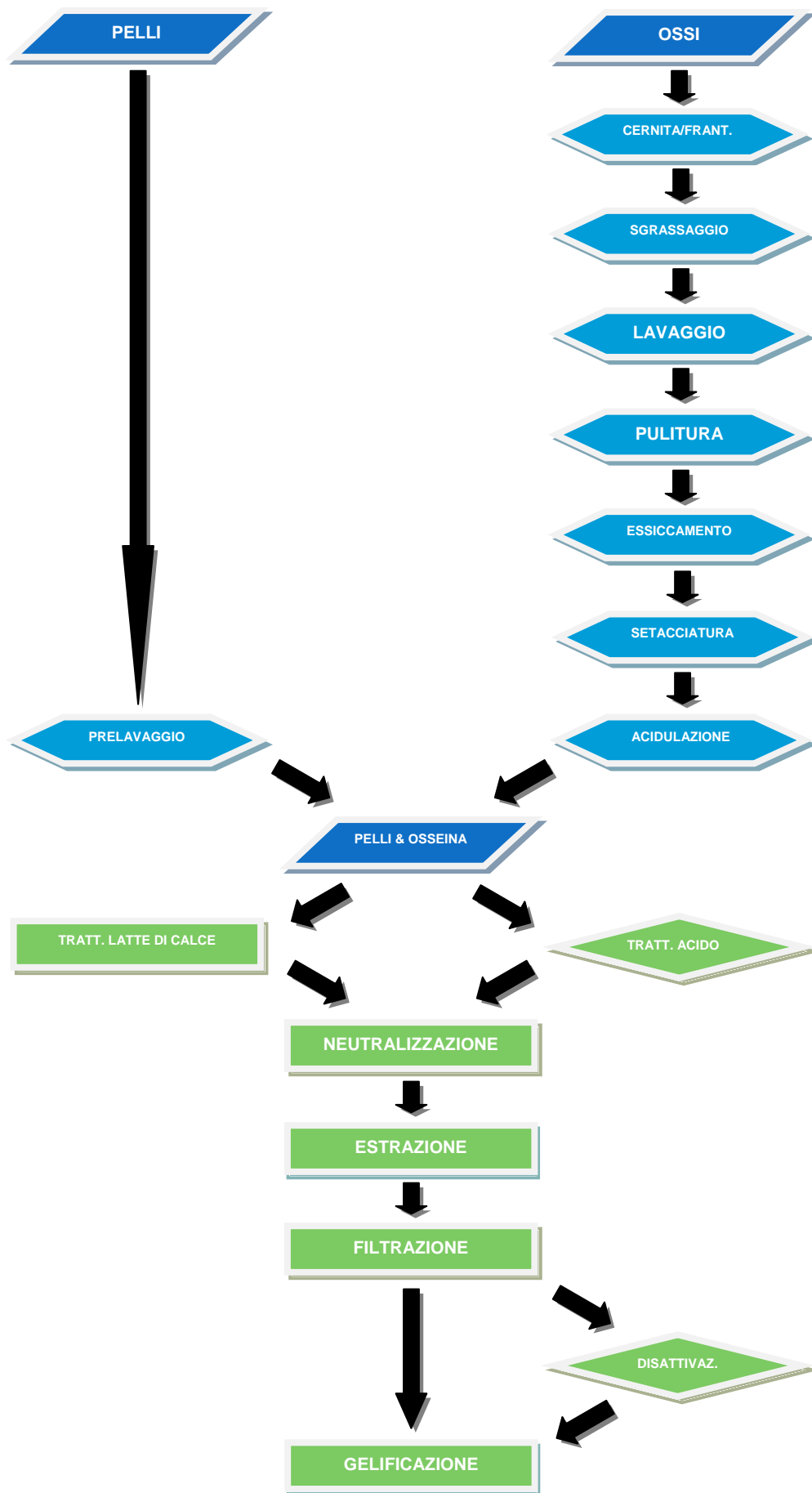
Come per le pelli.

Disattivazione

Come per le pelli.

Gelificazione

Come per le pelli.



Proprietà fotografiche della gelatina

I cristalli, che compongono la parte fotosensibile dell'emulsione, devono essere tenuti insieme da un mezzo (legante o colloide protettore) che, oltre a rispondere a determinate caratteristiche fisico-chimiche, ha il compito di tenere separati l'uno dall'altro i granuli.

Il legante esercita, nella fabbricazione e nel trattamento delle emulsioni di alogenuro d'argento, alcune funzioni fondamentali:

- Nella cristallizzazione, deve impedire che i cristalli di alogenuro d'argento si agglomerino fra loro (1 cm² di un normale strato fotografico contiene milioni di cristalli dispersi in 1 - 2 mg di legante) e che l'argento e il bromo separati dalla luce si ricombinino. Il legante svolge dunque la funzione di colloide protettore; esso deve però consentire la crescita, mediante riscaldamento (maturazione fisica), dei cristalli dopo la precipitazione, ossia la maturazione fisica. La maturazione fisica avviene a spese dei cristalli più piccoli, che si ridisciolgono; l'emulsione con grana grossa risulta più sensibile, ma non consentirà forti ingrandimenti a causa della conseguente evidenziazione della grana.
- Nella desalificazione (lavaggio), deve rendere possibile l'asportazione dei sali in eccesso e di quelli solubili, formati nella precipitazione dell'alogenuro.
- Nella maturazione chimica, deve consentire un aumento della sensibilità.
- Nella stesa, deve garantire una stesura uniforme dello strato di emulsione sul supporto.
- Nei trattamenti chimici e fisici seguenti (sviluppo, fissaggio e lavaggio), deve impedire che lo strato sia sciolto da uno qualunque dei bagni di trattamento o che si stacchi dal supporto. Il legante deve opporre il minimo di resistenza alla diffusione verso l'interno dei prodotti chimici di trattamento e verso l'esterno dei prodotti di reazione.

Ad esso si aggiungono gli stabilizzanti, per rendere il materiale più conservabile; i reticolanti, che riducono la tensione superficiale dell'emulsione e garantiscono una migliore aderenza al supporto; gli induritori, che migliorano la resistenza all'abrasione.

La gelatina è un legante attivo, perché partecipa fisicamente ai procedimenti d'esposizione e di sviluppo. Poiché è un prodotto avente

composizione non costante, in quanto dipende non solo dall'animale di provenienza, ma addirittura dal suo tipo di alimentazione, si è cercata, senza risultati definitivi, una sostanza sintetica che potesse sostituirla.

La gelatina è parzialmente surrogabile con sostanze diverse, soprattutto in due modi: nel primo, con sostanze naturali ed artificiali rigonfiabili (ciò aumenta il potere coprente dell'argento sviluppato); nel secondo, con una mescolanza di sostanze artificiali insolubili in acqua, come ad esempio cellulose modificate, suddivise in modo finissimo, con emulsioni povere di gelatina. Tali sostanze devono avere circa gli stessi indici di rifrazione della gelatina secca; poiché assorbono nel trattamento pochissima acqua, possiedono il vantaggio di un tempo di essiccamento straordinariamente breve. Inoltre, l'aggiunta di sostanze sintetiche rende lo strato più resistente all'abrasione.

L'aggiunta di una quantità più o meno rilevante di colloidi sintetici alla gelatina porta ad ottenere le cosiddette **emulsioni sintetiche**.

Allo stato naturale, la gelatina impiegata nelle emulsioni all'alogenuro d'argento presenta alcuni inconvenienti:

- notevole fragilità alle basse temperature e al relativo livello igrometrico (difatti, al diminuire della temperatura, si riduce il contenuto di umidità);
- scarsa stabilità dimensionale e meccanica durante i trattamenti a temperature elevate;
- lentezza di essiccamento.

Poiché nel trattamento fotografico si ha uno scambio di prodotti chimici attraverso lo strato fotosensibile, il legante deve possedere una sufficiente attitudine al rigonfiamento nell'acqua.

Ad eccezione di alcuni casi particolari, tutte le pellicole fotografiche vengono indurite per rendere meno vulnerabili tali strati durante il trattamento. L'indurimento riduce l'assorbimento di acqua, quindi la pellicola trattata essicca più rapidamente.

Nella maggior parte dei casi le reazioni di indurimento procedono con lentezza ed arrivano al loro stato definitivo dopo un tempo di immagazzinamento di alcune settimane.