

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Inquinamento da microplastiche: implementazione di un metodo per la riduzione delle emissioni dalle lavatrici



Relatori

Prof.ssa Tonia Tommasi

Dott.ssa Silvia Fraterrigo Garofalo

Ing. Alessandro Migliavacca

Candidato

Melania Fiore

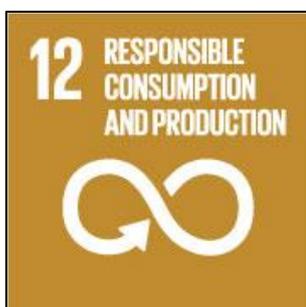
marzo 2021

In collaborazione con

R{Lab}

ROLO
connected to innovation

Enable the potential of Home, Industrial and Professional devices for a Smarter Living



*We are the first generation
to know we are destroying our planet
and the last one that can do anything about it*

Tanya Steele

Prefazione

Il Pianeta Terra sta attraversando una profonda crisi ambientale, che ha avuto inizio con l'avvento dell'età industriale e sempre più accentuata dalla crescente industrializzazione e globalizzazione. Diversi sono i segnali di questa crisi: l'esaurimento delle risorse naturali, lo sfruttamento del suolo, la crescente urbanizzazione, l'inquinamento atmosferico, la distruzione dello strato di ozono, i cambiamenti climatici, la produzione e la gestione dei rifiuti, e tutti concorrono ad aggravare la distruzione degli ecosistemi terrestri e acquatici, con conseguenze drammatiche per l'equilibrio del Pianeta. Alcuni di questi fattori sono ben noti già da diversi anni – basti pensare alle emissioni di gas serra, ormai conosciute anche ai “non addetti ai lavori” – e molte forze sono già state messe in campo per porvi rimedio, ma solo recentemente l'attenzione è stata rivolta anche ad un'altra importante problematica, ossia l'inquinamento da rifiuti plastici, ed in particolare quelli di dimensioni microscopiche, noti come microplastiche. Gli impatti che le microplastiche hanno sugli ecosistemi sono infatti enormi e le conseguenze, sebbene ancora non del tutto conosciute, sembrano molto serie, non soltanto per l'ambiente ma anche per l'uomo.

Moltissime sono le fonti da cui derivano questi inquinanti: studi recenti hanno rivelato che una delle principali è rappresentata da tessuti e indumenti sintetici ed in particolar modo dal loro lavaggio, che comporta l'immissione diretta nell'ambiente acquatico di un numero elevatissimo di microplastiche contribuendo per circa il 35% rispetto alla quantità totale delle emissioni. Per affrontare il problema e trovare una soluzione, occorre intercettarle prima che vengano immesse nell'ambiente, e quindi all'uscita della lavatrice, evitando che l'acqua di scarico le porti via con sé.

Ed è proprio questo l'obiettivo del presente lavoro di Tesi, che nasce come proseguimento del progetto ideato in occasione della mia partecipazione alla Challenge@CLIK CLEAR-*MiCropLastic frEe mAtE*R. Sfruttando la contaminazione tra studenti provenienti da background formativi differenti, la Challenge ha avuto come obiettivo l'ideazione e la progettazione di una soluzione per il problema ambientale delle microplastiche emesse dalle lavatrici domestiche.

La Challenge è stata proposta da Rold, PMI italiana leader nella produzione di componenti innovativi e intelligenti per elettrodomestici, in particolare per il settore del lavaggio, esportati in tutto il mondo. Sia durante la Challenge sia durante il progetto di Tesi, ho quindi avuto il piacere di collaborare con il R-Lab, laboratorio multidisciplinare di Ricerca e Sviluppo che si occupa della progettazione di soluzioni innovative per Rold.

Dunque, in questo lavoro di Tesi, dopo un'analisi dettagliata di cause, effetti e rimedi dell'inquinamento da macro e micro plastica, si presenta lo sviluppo di un metodo di aggregazione delle microplastiche per le lavatrici e la creazione di un dispositivo per la dimostrazione di fattibilità del metodo, con la prospettiva futura della sua integrazione nell'elettrodomestico.

Indice

I.	Introduzione	10
I. 1	L'età della plastica	10
I. 2	Le conseguenze dell'inquinamento	14
I. 3	Le cause e le possibili soluzioni	17
I. 4	Rilascio di microplastiche da tessuti.....	23
I. 5	Stato dell'arte	29
I. 6	Scopo del lavoro	34
II.	Nozioni generali.....	35
II. 1	Metodi di rimozione delle microplastiche dagli ambienti acquatici.....	35
II. 2	Scelta del metodo.....	38
II. 3	Processo sol-gel.....	39
II. 4	Idrocolloidi e ficocolloidi	41
II.4.1	Alginati e carragenine.....	43
II. 5	Formazione di capsule di gel idrocolloidali.....	45
II. 6	Scelta dei reagenti	46
III.	Materiali e metodi	47
III. 1	Materiali.....	47
III. 2	Metodi	47
III.2.1	Analisi campioni	47
III.2.2	Prove di dissoluzione	50
III.2.3	Prove di agglomerazione	51
III.2.4	Efficienza di trattenimento di microplastiche e microfibre	51
III.2.5	Rilevazioni con microscopio ottico	51
IV.	Risultati.....	52
IV. 1	Analisi campioni.....	52
IV. 2	Prove di dissoluzione	57
IV. 3	Prove di agglomerazione	58
IV. 4	Efficienza di trattenimento di microplastiche e microfibre.....	62
IV. 5	Rilevazioni con microscopio ottico.....	66
V.	Dal laboratorio all'elettrodomestico.....	68
V. 1	La nascita della lavatrice.....	68
V. 2	Caratteristiche del processo di lavaggio.....	69
V. 3	Componenti, funzionamento e innovazioni.....	72
V. 4	Integrazione del sistema di agglomerazione delle microplastiche	75
VI.	Conclusioni e prospettive future	77
VII.	Riferimenti	78

Indice delle Figure

Figura I.1 - Distribuzione della gestione dei rifiuti plastici post-consumo	10
Figura I.2 - a) Manta; b) TheOceanCleanup System	18
Figura I.3 - a) Seabin; b) Cloud of Sea	18
Figura I.4 - a) TheOceanCleanup Interceptor; b) CollectiX; c) Sea Defence Solutions; d) AllSeas river plastics removal system; e) B.O.B. Litter Trap, installato da Marea Verde con la Clean Currents Coalition; f) The Great Bubble Barrier	19
Figura I.5 - Principali fonti di rilascio di microplastiche primarie negli oceani.....	21
Figura I.6 tratta da [117] con modifiche - Potenziali punti di rilascio e trasferimento delle microfibre lungo la filiera tessile e principali impatti ambientali	28
Figura I.7 - a) Filtrol; b) Lint LUV-R; c) Girlfriend; d) Eddy; e) Filtro IoT; f) PlanetCare; g) Mimbox; h) Fibio; i) XFiltra; l) FibreFree; m) Guppyfriend; n) Cora Ball	32
Figura II.1 tratta da [146] con modifiche - rappresentazione schematica della concentrazione acustica delle microplastiche.....	35
Figura II.2 tratta da [157] con modifiche - schema generale di un processo sol-gel.....	40
Figura II.3 tratta da [159] - formula di struttura dell'acido alginico.....	43
Figura II.4 tratta da [159] - formula di struttura di a) κ -carragenina, b) ι -carragenina, c) λ -carragenina.....	44
Figura II.5 tratta da [159] - meccanismi di formazione delle particelle di gel	45
Figura III.1 tratta da [162] con modifiche – regioni dello spettro elettromagnetico.....	47
Figura III.2 tratta da [161] con modifiche – regioni delle vibrazioni fondamentali di stretching e bending	47
Figura III.3 tratta da [163] con modifiche - dipendenza di trasmissione, rifrazione e riflessione da indice di rifrazione e angolo di incidenza.....	48
Figura III.4 tratta da [163] con modifiche - schema di funzionamento della spettroscopia ATR	49
Figura IV.1 - spettro IR e formula di struttura del HDPE.....	53
Figura IV.2 - spettro IR e formula di struttura del PP.....	53
Figura IV.3 - spettro IR e formula di struttura del PET.....	54
Figura IV.4 - spettro IR e formula di struttura della PA	54
Figura IV.5 - spettro IR del cotone	55
Figura IV.6 - spettro IR della viscosa	55
Figura IV.7 - spettro IR di PA+PC	56
Figura IV.8 - spettro IR di lana+PC.....	56
Figura IV.9 - gel di κ -carragenina ottenuto tramite gelificazione a freddo	58
Figura IV.10 - agglomerati ottenuti dalla gelificazione ionotropica di a) alginato di sodio e b) κ -carragenina.....	61
Figura IV.11 - agglomerati con microplastiche disperse nella soluzione di a) alginato di sodio e b) κ -carragenina.....	64
Figura IV.12 - agglomerati con microfibre disperse in a) alginato di sodio e b) carragenina	66
Figura IV.13 - ingrandimento al microscopio ottico di microplastiche inglobate nell'agglomerato di alginato di sodio	66
Figura IV.14 - ingrandimenti al microscopio ottico di microplastiche inglobate nell'agglomerato di carragenina.....	67

Figura IV.15 - ingrandimento al microscopio ottico di microfibre inglobate nell'agglomerato di alginato di sodio.....	67
Figura IV.16 - ingrandimenti al microscopio ottico di microfibre inglobate nell'agglomerato di carragenina.....	67
Figura V.1 - cerchio di Sinner per un generico processo di lavaggio	70
Figura V.2 - cerchio di Sinner per un ciclo di lavaggio in una lavatrice a carico frontale (a) e dall'alto (b).....	71
Figura V.3 tratta da [178] con modifiche - componenti principali di una lavatrice	72
Figura V.4 - schema generale del dispositivo e principali componenti	76
Figura V.5 - viste a) frontale e b) laterale del dispositivo con le principali quote	76

Indice delle Tabelle

Tabella IV.1: intervalli di frequenze di assorbimento dei principali gruppi funzionali e tipologie di legami, tratti da [167].....	52
Tabella IV.2: prove di dissoluzione dell'alginato di sodio tramite stirring.....	57
Tabella IV.3: prove di dissoluzione dell'alginato di sodio tramite agitazione orbitale	57
Tabella IV.4: prove di dissoluzione della κ -carragenina tramite stirring.....	57
Tabella IV.5: prove di dissoluzione della κ -carragenina tramite agitazione orbitale	57
Tabella IV.6: condizioni di prova per la gelificazione a freddo dell'alginato di sodio.....	58
Tabella IV.7: condizioni di prova per la gelificazione a freddo della κ -carragenina.....	58
Tabella IV.8: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio (1%) con cloruro di calcio	59
Tabella IV.9: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio (2%) con CaCl_2	59
Tabella IV.10: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio con CaCl_2	59
Tabella IV.11: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio (2%) con il lattato di calcio.....	60
Tabella IV.12: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica della κ -carragenina con il lattato di calcio	60
Tabella IV.13: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica della κ -carragenina con il lattato di potassio.....	60
Tabella IV.14: condizioni di prova per la gelificazione combinata di alginato di sodio e κ -carragenina con lattato di calcio e lattato di potassio	61
Tabella IV.15: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nell'alginato di sodio con cloruro di calcio	62
Tabella IV.16: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nel cloruro di calcio	62
Tabella IV.17: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nell'alginato di sodio con lattato di calcio	63
Tabella IV.18: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nel lattato di calcio.....	63
Tabella IV.19: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nella κ -carragenina.....	64
Tabella IV.20: efficienza di trattenimento delle microfibre sospese nell'alginato di sodio con lattato di calcio	65
Tabella IV.21: efficienza di trattenimento delle microfibre sospese nella κ -carragenina.....	65

I. Introduzione

I.1 L'età della plastica

«Plastic is a miracle material. [...] Plastic isn't the problem. It's what we do with it.» [1].

La plastica è un materiale miracoloso: il problema non è la plastica, ma ciò che ne facciamo.

Le plastiche rappresentano una grande famiglia di composti, prevalentemente di origine petrolchimica, comprendente diversi materiali e possono essere suddivise in due categorie principali: materiali termoindurenti e materiali termoplastici.

I materiali termoplastici sono caratterizzati dalla capacità di fondere sotto l'azione del calore e reindurirsi durante il raffreddamento, proprietà che li rende lavorabili ripetutamente e quindi adatti al riciclo [1, 2]. Tra questi si trovano polietilene (PE), polipropilene (PP), polivinilcloruro (PVC) e polietilene tereftalato (PET), i più utilizzati per la produzione di plastica monouso, quale sacchetti, contenitori, tappi, bottiglie e imballaggi [1, 2]. I termoindurenti, invece, sotto l'effetto del calore subiscono una trasformazione chimica irreversibile che dà origine alla loro struttura tridimensionale, rendendone impossibile il riciclo per la creazione di nuovi oggetti [1, 2].

Proprietà quali leggerezza, flessibilità, resistenza e stabilità rendono le plastiche durevoli nel tempo, adatte a moltissime e varie applicazioni, dal confezionamento di prodotti all'abbigliamento, dall'impiego come materiali da costruzione, per componenti elettrici ed elettronici, fino al settore automobilistico e ai più svariati usi in ambito domestico e sanitario [2].

Grazie ad un sempre più largo e diffuso impiego, la produzione industriale della plastica è cresciuta esponenzialmente: si è passati da sole 1,5 milioni di tonnellate (Mt) prodotte a livello mondiale nel 1950 fino a raggiungere quasi 370 Mt nel 2019, con un incremento di 10 Mt rispetto all'anno precedente [2, 3, 4]. Non a caso, alcuni studiosi hanno definito questo periodo storico "l'età della plastica" [5]. Tuttavia, alla crescente produzione non si è accompagnata una corretta gestione del fine vita: nel 2018, a fronte delle circa 360 Mt di plastica prodotte, ne sono state raccolte e correttamente smaltite solo 29,1 Mt [2]. Di queste, soltanto il 32,5% è stato riciclato, circa il 43% valorizzato energeticamente e la restante parte, quasi il 25%, è stato smaltito in discarica, come illustrato in **Figura I.1** [2].

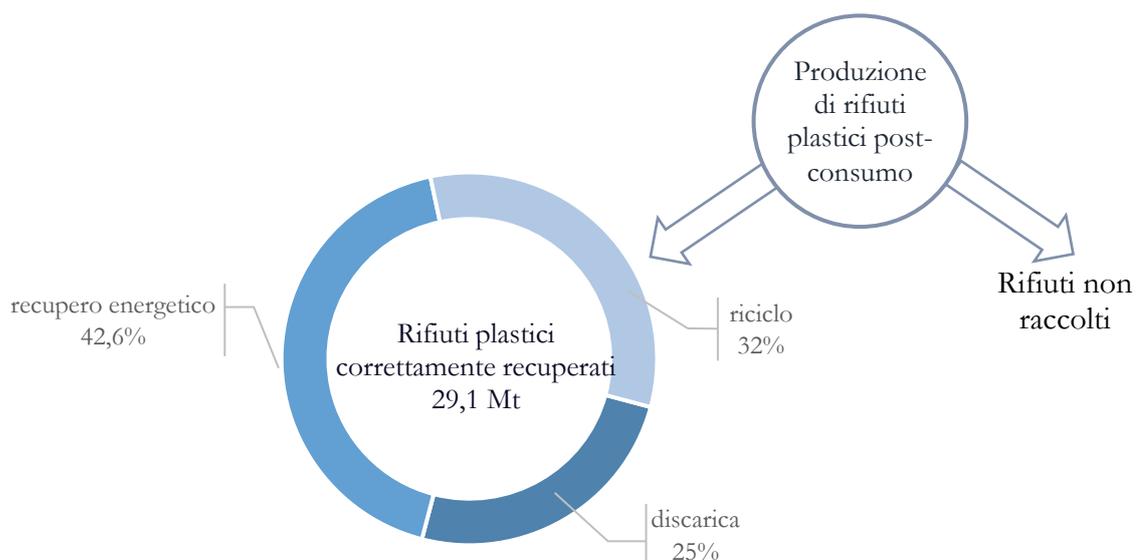


Figura I.1 - Distribuzione della gestione dei rifiuti plastici post-consumo

Pur essendo correttamente recuperata, la frazione smaltita in discarica rappresenta comunque una immissione nell'ambiente con effetti inquinanti, che va ad aggiungersi alle immissioni derivanti dal mancato recupero delle circa 330 Mt. È però da segnalare il fatto che questa frazione sta progressivamente diminuendo, essendo le altre modalità di recupero, indubbiamente più virtuose, sempre più favorite [2]. In ogni caso, il divario tra la produzione e il recupero della plastica è evidente e consistente, soprattutto se si considera che circa il 40% della plastica prodotta ogni anno è destinato agli imballaggi, dunque ad una tipologia di impiego pressoché “usa e getta” con una durata di utilizzo inferiore ad un anno; infatti, la quantità di rifiuti raccolta in un determinato anno non è necessariamente correlata alla domanda e alla produzione di plastica in quello stesso anno, poiché bisogna considerare che alcuni prodotti hanno una vita maggiore, anche di molti decenni [1, 2].

All'aumento della produzione mondiale di plastica si accompagna pertanto un crescente inquinamento dei sistemi di acqua dolce e degli ecosistemi terrestri, come conseguenza di uno smaltimento inappropriato. Si stima che la produzione totale di rifiuti plastici tra il 1950 e il 2015 ammonti a 6300 Mt, di cui circa 4900 Mt, pari al 60% di tutta la plastica mai prodotta, sono state “abbandonate” e si sono accumulate nelle discariche o nell'ambiente naturale [6].

I rifiuti plastici possono essere classificati e studiati in base alla dimensione. Molteplici sono le definizioni attualmente esistenti, non essendo ancora stata proposta l'adozione di una classificazione univoca da parte della comunità scientifica. La più completa è quella fornita dal *joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection* (GESAMP), secondo cui si possono distinguere [7]:

- Megaplastiche, di dimensione superiore a 1 m
- Macroplastiche, tra 2,5 cm e 1 m
- Mesoplastiche, tra 1 mm e 2,5 cm
- Microplastiche, tra 1 μm e 1 mm
- Nanoplastiche, di dimensione inferiore a 1 μm

Ciò nonostante, la classificazione più diffusa è quella che fa rientrare nelle microplastiche le particelle fino ai 5 mm di dimensione, anziché 1 mm; questa definizione è quella accettata anche in occasione del primo workshop internazionale sull'argomento, tenuto dalla *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) [8], nonché la più frequentemente utilizzata nelle pubblicazioni scientifiche sull'argomento.

Ed è proprio la categoria delle microplastiche quella su cui la comunità scientifica sta concentrando sempre più la propria attenzione, dato l'elevato impatto ambientale che sta dimostrando di avere. All'interno di questa, esiste un'importante distinzione, riguardante l'origine: quella tra microplastiche primarie e microplastiche secondarie. Secondo l'*International Union for Conservation of Nature* (IUCN), si definiscono come primarie le microplastiche rilasciate direttamente nell'ambiente sotto forma di piccole particelle, mentre sono dette secondarie quelle che derivano dalla degradazione dei rifiuti plastici di dimensioni maggiori in seguito all'esposizione all'ambiente marino [9].

L'ambiente acquatico, ed in particolar modo quello oceanico, è infatti la destinazione finale della maggior parte dei rifiuti abbandonati o erroneamente smaltiti, che vengono trasportati dal vento e dai fiumi, rendendo quello dell'inquinamento un problema diffuso e globale, soprattutto se si considera che gli oceani costituiscono oltre il 70% della superficie terrestre [10]. Già nel 1971, il biologo marino Ed Carpenter osservò residui di rifiuti plastici al largo dell'Oceano Atlantico, ma la comunità scientifica non ha posto particolare attenzione al problema almeno fino al 2004, grazie

allo studio di Thompson *et al.*, che ha evidenziato l'ampia diffusione nei mari non solo di grossi detriti di plastica, ma anche di piccoli frammenti di polimeri sintetici [7, 11, 12]. Questo studio ha aperto la strada all'approfondimento delle cause e degli effetti dell'inquinamento mondiale da plastica, con particolare attenzione alle microplastiche; ne è una dimostrazione il crescente numero di pubblicazioni in merito: tra il 1991 e il 2008 si contano appena uno o due articoli all'anno, numero che cresce rapidamente nel decennio successivo, superando il centinaio tra il 2009 e il 2014, fino a raggiungere il migliaio, con oltre 1700 articoli, tra il 2015 e il 2019 [13].

Si stima che, in assenza di misure preventive, la quantità dei rifiuti plastici nell'ambiente aumenterà di un ordine di grandezza tra il 2010 e il 2025, sulla base di diversi fattori, quali la crescita della popolazione, la quantità di rifiuti pro capite prodotta, la frazione di plastica in tali rifiuti e la percentuale di rifiuti plastici erroneamente smaltita [14], fino a raggiungere 90 Mt all'anno entro il 2030, rispetto alla media di 8 Mt che si ipotizza siano state emesse su scala globale nel 2010 [15]. Non deve dunque stupire che, secondo queste previsioni, nel 2050 nell'ambiente acquatico ci saranno più plastiche che pesci [16].

I detriti marini non sono diffusi in modo omogeneo per tutta l'estensione degli oceani, ma si concentrano in alcune aree specifiche, spinti dalle correnti oceaniche vorticosi, dette appunto vortici. Negli oceani di tutto il mondo ci sono cinque vortici, uno nell'Oceano Indiano, due nell'Atlantico e due nell'Oceano Pacifico, e in ognuno di essi è presente un *Garbage Patch* – come sono comunemente chiamati questi accumuli di detriti –, più o meno esteso. Si tratta di vere e proprie isole, formate dai rifiuti, che non sono sparsi solo sulla superficie oceanica ma anche lungo tutta la colonna d'acqua, dalla superficie al pavimento oceanico [17]. Considerati nel loro insieme, i cinque *Garbage patches* ricoprono una superficie di quasi 16 milioni di chilometri quadrati, che nel 2013 è diventata la superficie dello Stato Federale di Garbage Patch, riconosciuto dall'UNESCO [18]. Il più famoso di questi accumuli, nonché il più esteso, è quello situato nella parte settentrionale dell'Oceano Pacifico, noto come *North Pacific Garbage Patch* (NPGP) o *Great Pacific Garbage Patch* (GPGP), scoperto nel 1997 dal Capitano Charles Moore [19]; situato tra Hawaii e California, è costituito da oltre 1800 miliardi di pezzi di plastica per un totale di 80.000 tonnellate, distribuiti su un'area minima stimata di 1,6 milioni di chilometri quadrati, pari a due volte le dimensioni di uno Stato come il Texas o tre volte la Francia [20]. In questa stessa occasione, osservando la presenza di detriti di ogni tipo e dimensione e la loro diffusione anche negli strati al di sotto della superficie, il Capitano coniò il termine *plastic soup* per indicare la “zuppa” formata dalla plastica che galleggia nelle acque di tutto il mondo [21].

Questi grandi cumuli individuati al largo degli oceani, lontano dalle coste, non sono tuttavia gli unici segni dell'inquinamento acquatico: anche i mari sono inquinati, in particolar modo quelli cosiddetti chiusi, circondati da due o più Stati e collegati ad un altro mare o ad un oceano da uno stretto [22]. Nel Mar Baltico, ad esempio, il 60% dei detriti marini è costituito da oggetti di plastica, percentuale che aumenta con la distanza dai punti di origine perché la maggiore leggerezza della plastica ne agevola il trasporto rispetto ad altri materiali [23]. Analogamente, una grande quantità di rifiuti è stata individuata nel Mare del Nord [24], nel Mar Nero – dove più dell'80% dei rifiuti è plastica [25] –, nel Mar Rosso [26], nel Mar del Giappone [27], nel Golfo del Messico [28] e nel Mar Mediterraneo [29], solo per citarne alcuni. Ciò dimostra che cause ed effetti di questo inquinamento sono comuni a tutti gli ambienti acquatici, dall'oceano aperto ai piccoli golfi e insenature.

I grandi detriti galleggianti, rilevati anche dai satelliti spaziali, sono solo gli indicatori più evidenti di un livello di inquinamento ben maggiore, determinato anche dalla presenza di frammenti microscopici, che sono stati trovati ormai ovunque sul pianeta [19]. Le microplastiche costituiscono infatti oltre il 90% del numero totale delle particelle rilevate negli oceani, tuttavia, date le dimensioni microscopiche, pesano solo per il 13% sulla massa totale dei rifiuti plastici inquinanti, che ammonta a poco più di 260.000 tonnellate [30]. Come dimostrato da un recente studio [30], la presenza di microplastiche si è rivelata di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla stima effettuata considerando il tasso di degradazione delle macroplastiche in particelle di dimensioni minori; viceversa, le mesoplastiche sono state osservate con una frequenza maggiore di quella attesa. La notevole differenza tra i dati, relativi a tutte le classi dimensionali, indica che vi è una perdita differenziata delle microplastiche più piccole dalle acque superficiali. La mancanza di una buona parte delle microplastiche attese suggerisce che durante la degradazione le plastiche si perdano dalla superficie: la degradazione ultravioletta e biologica, l'ingestione da parte della fauna marina, la diminuzione del galleggiamento dovuta a organismi incrostanti, la precipitazione con i sedimenti e lo spiaggiamento sono alcuni dei fenomeni che si ipotizza possano sottrarre le microplastiche alla superficie oceanica [30]. Si ritiene infatti che di tutta la plastica che finisce in mare, solo l'1% galleggia sulla superficie, mentre il 94% raggiunge il fondale marino [31], dove si è stimato che siano presenti oltre 14 Mt di microplastiche [32].

Dunque, la destinazione finale delle microplastiche potrebbe non essere la superficie oceanica [30].

D'altronde, la quantità totale di rifiuti plastici rilevata in mare aperto, ossia le circa 260.000 tonnellate sopra citate, è molto inferiore alle decine di migliaia di tonnellate che dovrebbero invece essere presenti, stando alle stime annue di emissioni – in media 8 Mt – e considerando che più del 50% della produzione riguarda polimeri a bassa densità, che dovrebbero quindi galleggiare in superficie avendo densità inferiore a quella dell'acqua marina [33]. Secondo un recente studio condotto da Lebreton *et al.* [33], questo fenomeno può essere legato alla combinazione di diversi fattori: da un lato, il fatto che quasi il 67% di tutta la plastica rilasciata nell'ecosistema marino dagli anni '50 ad oggi si trova ancora accumulata lungo le coste terrestri – solo dopo vari decenni, infatti, i detriti raggiungono le zone di accumulo in mare aperto –; dall'altro lato, il fatto che la restante parte è già stata degradata in microplastica, sia in prossimità delle coste sia in mare aperto, e non è stato dunque possibile conteggiarla. Questa ipotesi va contro quanto sostenuto da studi precedenti, secondo i quali la discrepanza tra i dati ipotizzati e quelli riscontrati era dovuta ad una rapida degradazione dei detriti marini, superiore al 90% all'anno. Seguendo la tesi di Lebreton, anche con il migliore scenario, ipotizzando cioè l'annullamento delle emissioni a partire dal 2020, il livello di microplastiche negli oceani è destinato comunque a duplicarsi entro il 2050, per effetto della degradazione ritardata dei rifiuti già abbandonati in mare: la maggior parte delle microplastiche secondarie oggi presenti nell'ecosistema marino deriva infatti dalla degradazione di oggetti risalenti agli anni '90 e ai decenni precedenti [33]. Questa teoria trova inoltre conferma nel fatto che i frammenti plastici individuati nella colonna d'acqua al di sotto del *North Pacific Garbage Patch*, per la maggior parte di dimensioni inferiori ai 5 cm, hanno una composizione polimerica simile a quella dei detriti che galleggiano sulla superficie dello stesso, composti prevalentemente da PE e PP [34]. Tuttavia, le microplastiche si accumulano nei sedimenti dei fondali marini non soltanto direttamente per lo sprofondamento lungo la colonna d'acqua, bensì anche indirettamente attraverso il trasporto delle correnti sottomarine [32]: la distribuzione delle microplastiche sui fondali marini non riflette quella superficiale, non essendo esse localizzate in corrispondenza dei

Garbage Patches, ma anzi essendo concentrate in aree differenti secondo fenomeni distinti, in particolare laddove le correnti marine sono più intense [35].

Inoltre, le acque non risultano inquinate solo in prossimità delle regioni più o meno densamente abitate, ma anche molto lontano da esse, in aree remote e disabitate, dalle spiagge tropicali delle Hawaii alle regioni polari [36]. Inaspettatamente, si è scoperto che proprio le acque artiche superficiali ospitano una delle maggiori concentrazioni di microplastiche a livello mondiale, nonostante la loro lontananza dalle aree più inquinanti [37]. Una delle possibili cause di questo fenomeno risiede nel trasporto aereo delle microplastiche: date le loro piccole dimensioni e la notevole leggerezza, queste particelle sono facilmente trasportate nell'atmosfera dai venti e dalle piogge, anche per lunghe distanze [38]. Né tantomeno l'inquinamento risparmia le nevi e i ghiacci delle catene montuose europee, a conferma di una significativa contaminazione dell'atmosfera: le microplastiche non sono state rinvenute solo nella neve artica, ma in concentrazioni maggiori anche nelle nevi alpine, complice indubbiamente una maggiore vicinanza ad aree geografiche densamente popolate [37].

Inquinanti plastici sono stati trovati non soltanto nella neve e nelle acque artiche superficiali, ma anche nel resto della colonna d'acqua [39], fino al pavimento oceanico, e ancora nei ghiacci marini [37]. Proprio questi giocano un duplice ruolo: considerate le notevoli concentrazioni rilevate, le banchise artiche possono fungere da bacini di raccolta temporanei delle microplastiche; inoltre, grosse porzioni di queste banchise si staccano e sono destinate a sciogliersi, una volta trasportate verso le regioni meridionali dalle correnti, venendo così ad essere, oltre che bacini di raccolta, anche fonti e vettori delle microplastiche [40].

I. 2 Le conseguenze dell'inquinamento

L'inquinamento da plastica colpisce la fauna e la flora del nostro Pianeta in molteplici modi, più o meno evidenti e diretti. In primo luogo, gli animali rimangono spesso intrappolati nei detriti di maggiori dimensioni, che causano danni acuti e cronici o addirittura la morte; questo fenomeno è stato registrato per esemplari di oltre 270 specie differenti, di mammiferi, rettili, uccelli e pesci. In secondo luogo, gli animali ingeriscono accidentalmente grandi quantità di plastica, che, non potendo essere digerita, causa lesioni interne e blocchi intestinali che possono portare, di nuovo, alla morte. Al pericolo rappresentato dall'ingestione della plastica in sé si aggiunge anche quello legato all'assunzione degli additivi chimici aggiunti alle plastiche durante la fase produttiva e delle tossine che sono spesso assorbite dai rifiuti plastici, tanto più quanto minori sono le dimensioni delle particelle, per via dell'elevato rapporto tra area superficiale e volume [41, 42, 43, 44].

Mentre la morte della fauna selvatica causata dall'ingestione di detriti plastici o dall'intrappolamento in essi è ormai ben nota, minori sono le informazioni circa gli effetti non letali dell'ingestione della plastica e di come questa influenzi la vita degli animali [45]. Sembra infatti che le particelle più piccole possano attraversare le pareti intestinali, entrando così nel sistema circolatorio e raggiungendo i tessuti, dove possono essere trattenute [43]. Inoltre, studiando una popolazione di *Daphnia magna*, piccoli crostacei frequentemente usati per scopi di ricerca, si è scoperto che gli effetti dell'esposizione alle microplastiche perdurano nel tempo: riduzione della crescita e del tasso di riproduzione sono stati osservati negli esemplari esposti alle microplastiche e anche nei loro discendenti, a suggerire che un'esposizione prolungata potrebbe portare all'estinzione della popolazione stessa [46].

Nessun ecosistema terrestre sembra poter evitare l'inquinamento da plastica: persino gli organismi che vivono sui fondali marini ingeriscono le microplastiche che vengono trasportate dalle correnti sottomarine, quelle stesse correnti indispensabili per il trasporto di ossigeno e nutrienti. Così, se da un lato queste correnti favoriscono la concentrazione di biodiversità in determinate aree degli oceani, dall'altro in quelle stesse aree fanno confluire le microplastiche andando ad intaccare la biodiversità di cui hanno favorito lo sviluppo [35, 44]. Anche i coralli sono danneggiati dalla presenza dei rifiuti plastici, che promuovono la colonizzazione microbica da parte di organismi patogeni aumentando così il rischio di malattie per le barriere coralline e la loro vulnerabilità ad esse [47]. Tracce di microplastiche sono state rilevate anche all'interno dei collemboli antartici, piccoli insetti che sono alla base della catena alimentare della fauna terrestre dell'Antartico, a conferma del fatto che anche questa regione non è esente dall'inquinamento [48].

Assunte dagli organismi più piccoli, le microplastiche entrano così all'interno della catena alimentare, dalla sua base: gli animali più grandi assumono le microplastiche passivamente nutrendosi di prede di livelli trofici inferiori [43, 44]. E risalendo lungo la catena alimentare, nessun animale si sottrae all'ingestione di microplastiche, nemmeno l'uomo.

Si stima che ogni persona ingerisca in media 1.769 microplastiche ogni settimana, per un totale di circa 5 grammi di plastica [41]. L'assunzione passa in primo luogo attraverso il consumo di pesce, in particolar modo molluschi e crostacei, poiché questi sono spesso consumati interi, compreso il loro sistema digestivo, dove si concentra la maggior parte delle microplastiche [41]; inoltre, i molluschi bivalvi sono particolarmente esposti alle microplastiche in quanto sono degli organismi cosiddetti filtratori, che si alimentano cioè filtrando l'acqua di mare e trattenendo le particelle sospese, comprese eventuali sostanze inquinanti [43, 49]. La presenza di detriti di origine antropogenica, principalmente plastica e fibre, è stata riscontrata non soltanto nei pesci selvatici ma anche in quelli presenti sul mercato [42] e in quelli allevati per il consumo [43].

Tuttavia, ridurre o eliminare il consumo di questi alimenti non è la soluzione per evitare l'ingerimento di microplastiche, in quanto queste sono state individuate anche all'interno di frutti e ortaggi, il cui consumo quotidiano è peraltro suggerito dall'Organizzazione Mondiale della Sanità [50]. Un recente studio ha indagato per la prima volta la presenza di microplastiche di dimensioni inferiori ai 10 μm all'interno dei frutti e ortaggi più comuni. Ipotizzando un comportamento delle microplastiche simile a quello dei nanomateriali in carbonio, si è scoperto che esse possono essere assorbite dalle radici e dalle parti aeree delle piante, tanto più facilmente quanto più sono piccole in dimensioni, e che si diffondono rapidamente in tutte le parti della pianta, comprese quelle che si andranno a consumare [50].

Le microplastiche sono presenti anche nell'acqua di tutto il mondo, e anzi, proprio l'acqua potabile è il veicolo principale attraverso il quale le microplastiche raggiungono il nostro organismo [41]. Infatti, sono state rilevate in numerosi campioni di acqua in bottiglia, dove si è osservata la prevalenza di quelle più piccole, di dimensione compresa tra 5 e 20 μm [51]. Le particelle più piccole sono le più difficili da rilevare, richiedendo particolari tecniche di analisi, ma sono anche le più pericolose, in quanto potrebbero essere facilmente assorbite nel tratto gastrointestinale e trasferite al sistema circolatorio [52]. Nelle bottiglie di plastica riutilizzabili è stata riscontrata una concentrazione fino a 8 volte maggiore di quella presente nelle bottiglie monouso, a conferma del fatto che le microplastiche presenti derivano principalmente dall'usura della bottiglia stessa [51]. Ma questa non è comunque l'unica causa: le microplastiche sono presenti anche nell'acqua imbottigliata nel vetro o nel cartone, supportando l'ipotesi secondo cui le microplastiche avrebbero origine dallo sfregamento dei tappi durante l'apertura ma anche dal processo di imbottigliamento

[51, 52, 53]. Per questo motivo, è altresì ragionevole pensare che altre bevande siano contaminate dalle microplastiche: un recente studio ha individuato la loro presenza nella maggior parte dei campioni di birra analizzati, giungendo alla conclusione che la contaminazione maggiore è legata al processo di lavorazione, non essendoci apparentemente alcuna correlazione tra le microplastiche trovate nella birra e quelle presenti nell'acqua municipale impiegata per la sua produzione [54].

La presenza di microplastiche nell'acqua potabile non è dovuta soltanto alla lavorazione o al confezionamento, ma esse sono presenti anche in natura nei sistemi di acqua dolce e salata, andando a inquinare, di conseguenza, anche tutti i prodotti derivati, come l'acqua del rubinetto e il sale da cucina [54, 55, 56]. Tracce di particolato di origine antropica sono state trovate in più dell'80% dei campioni di acqua di rubinetto raccolti in tutto il mondo, in concentrazioni variabili a seconda dell'area geografica di provenienza [54]. Anche la maggior parte dei campioni di sale analizzati [55, 56], di diversa origine (di mare, di lago, di roccia), è risultata contaminata dalle microplastiche, con concentrazioni maggiori nei sali marini [56]; questo dato è ben giustificato dall'elevato grado di inquinamento dei mari e degli oceani, che supera di gran lunga quello dei sistemi di acqua dolce.

Ai tipi di contaminazione sopra esaminati, si aggiunge anche un altro tipo di esposizione, ossia quello alle microplastiche atmosferiche. Anche se fino ad oggi la contaminazione continentale ha ricevuto una limitata attenzione [57], è sicuramente anch'essa un problema rilevante, che contribuisce peraltro ad aggravare l'inquinamento degli ambienti marini: è ormai riconosciuto che le microplastiche possono essere trasportate nell'atmosfera, anche per lunghe distanze, fino a raggiungere gli ecosistemi acquatici [58]. La presenza di microplastiche è infatti stata rilevata nel precipitato atmosferico, in quantità maggiori nei campioni prelevati nei periodi piovosi, a suggerire che la pioggia influenza in modo significativo il flusso del precipitato, oltre ad altri fattori rilevanti quali la velocità e la direzione del vento [57, 58, 59]. Le particelle più piccole sono state trovate anche lontano dai centri abitati o industrializzati, dove erano invece presenti anche microplastiche di dimensioni maggiori [58, 60]: la dimensione influenza quindi la distanza a cui possono essere trasportate, tanto maggiore quanto più sono piccole e leggere.

In questo caso, il rischio per l'uomo non è rappresentato solo dall'inalazione delle microplastiche, ma anche dalla loro ingestione, in seguito al loro depositarsi sulle superfici e sugli alimenti, considerando che la loro presenza è stata rilevata non soltanto all'aperto ma anche negli ambienti chiusi [61].

Mentre all'aperto l'esposizione alle microplastiche atmosferiche è ridotta, essendo queste diluite nell'atmosfera e dipendendo l'esposizione da diversi fattori meteorologici e geografici, nei luoghi chiusi l'esposizione è più importante e costituisce un rischio maggiore per la salute dell'uomo, considerato anche che le persone trascorrono in media tra il 70% e il 90% del loro tempo al chiuso [62]. Gli effetti sulla salute sono ormai noti e sono ancor più gravi per categorie quali gli operai di industrie, maggiormente a rischio, in quanto lavorano a stretto contatto con questi materiali e sono perciò esposti a concentrazioni particolarmente elevate di microplastiche. Infatti, l'esposizione cronica può aumentare il rischio di cancro e causare malattie minori quali affezioni polmonari interstiziali e problemi respiratori, nonché effetti tossici anche ad altri organi, poiché le microplastiche inalate possono anche migrare, raggiungendo il sistema circolatorio [62]. L'intensità dell'esposizione dell'uomo alle microplastiche non è ancora nota con precisione, essendo stati soltanto riconosciuti i potenziali meccanismi di esposizione; ciò che è certo, è che la loro presenza nel corpo umano aumenti il rischio di contrarre malattie anche severe [63]. Ad aggravare ulteriormente la situazione, una recente scoperta, che ha evidenziato la presenza di microplastiche

anche nella placenta e nel feto; le conseguenze potrebbero pertanto essere ben più gravi di quanto ipotizzato fino ad ora: la placenta infatti regola attentamente le interazioni del feto con il corpo materno e, di conseguenza, con l'ambiente esterno, pertanto la presenza di microplastiche al suo interno potrebbe compromettere il funzionamento del sistema immunitario, che riconoscerebbe come proprie anche sostanze in realtà estranee, con una serie di effetti correlati sullo sviluppo embrionale ancora sconosciuti [64].

Urge dunque risolvere il problema dell'inquinamento da plastica, perché si tratta non soltanto di una questione ambientale, ma anche di una questione di salute per l'uomo.

Tuttavia, poiché i quantitativi e gli impatti non sono ancora noti con precisione, è importante, oltre ad individuare le cause ed attuare misure risolutive, anche sviluppare metodologie e criteri univoci ed omogenei che consentano il confronto tra i diversi studi effettuati e i risultati ottenuti. Per questo motivo, numerosi sono gli impegni presi per stabilire l'“impronta” della plastica marina, elaborando appunto una metrica con fondamenti scientifici per la quantificazione della dispersione dei rifiuti plastici in mare e per favorire un'economia circolare della plastica [65]. È l'obiettivo, ad esempio, del *Plastic Leak Project*, che ha fornito la prima metodologia per mappare, misurare e prevedere le perdite di plastica lungo la sua catena del valore [66], o di *MarILCA*, *Marine Impacts in LCA*, progetto che vuole integrare gli impatti ambientali dei rifiuti marini, in particolare quelli plastici, all'interno delle LCA, *Life-Cycle Assessment*, ossia le analisi del ciclo vita dei prodotti e servizi [67].

Gli sforzi ad oggi necessari per ridurre notevolmente le emissioni di plastica entro il 2030, in termini di riduzione della produzione, miglioramento della gestione dei rifiuti e recupero di rifiuti dall'ambiente, sarebbero enormi, molto lontani da quelli che sono gli attuali impegni da parte degli Stati più virtuosi [15]. È quindi evidente l'urgenza di affrontare l'inquinamento mondiale da microplastiche e la necessità di farlo con un approccio multidisciplinare, mettendo in atto nello stesso tempo diverse strategie, di prevenzione, riduzione e rimozione. È essenziale agire almeno su due fronti: da un lato ridurre drasticamente le emissioni di microplastiche primarie e dall'altro ridurre l'abbandono nell'ambiente di rifiuti plastici e rimuovere nel più breve tempo possibile quelli che già inquinano l'ecosistema per evitarne la degradazione e quindi limitare anche la produzione di microplastiche secondarie [33].

I. 3 Le cause e le possibili soluzioni

Per poter attuare delle soluzioni adatte, è importante comprendere quali siano i meccanismi che portano alla produzione e al rilascio delle microplastiche nell'ambiente.

Come precedentemente detto, le microplastiche secondarie derivano dalla degradazione dei rifiuti plastici esposti all'ambiente marino e sono dovute prevalentemente ad un'errata gestione dei rifiuti, ossia del fine vita dei prodotti contenenti plastica [9]. A favorire la formazione di queste microplastiche è la combinazione di diversi fattori: in primo luogo, indubbiamente, l'abrasione fisica, prodotta dal moto ondoso che favorisce lo sfregamento dei rifiuti plastici tra loro o con altri corpi, quali scogli, rocce o imbarcazioni, ma anche l'abrasione da parte di popolazioni microbiche; in secondo luogo, l'esposizione ai fenomeni atmosferici, alle fluttuazioni di temperatura e soprattutto alle radiazioni solari ultraviolette, responsabili della fotodegradazione [68, 69]. Poiché la degradazione richiede un lungo periodo di tempo, un modo per prevenire la crescita dell'inquinamento da microplastiche è senz'altro la rimozione dei rifiuti che già galleggiano sulla maggior parte delle superfici marine e oceaniche.

Diverse organizzazioni in tutto il mondo operano già con questo scopo, con varie misure e metodologie. Tra queste, ad esempio, la *4Ocean*, organizza spedizioni per la raccolta dei rifiuti dalle spiagge e dal mare [70], l'associazione *The Sea Cleaners*, con il progetto *Manta*, che prende il nome dall'omonima imbarcazione, rappresentata in **Figura I.2a**, appositamente progettata per questo scopo, si occupa della rimozione dei rifiuti dalle aree in cui essi sono maggiormente concentrati, quali quelle in prossimità delle foci dei fiumi più inquinati del mondo [71]. *TheOceanCleanup* ha invece l'ambizioso obiettivo di ripulire più del 50% del *Great Pacific Garbage Patch* in soli cinque anni e rimuovere il 90% della plastica presente negli oceani entro il 2050; per questo scopo, l'associazione si basa sull'impiego di un sistema passivo, in **Figura I.2b**, brevettato e ad oggi ancora in fase di collaudo, più rapido ed economico della raccolta tramite imbarcazioni, che consente di catturare e accumulare i rifiuti sfruttando i fenomeni naturali – il vento, le onde e le correnti marine – e di andarli a rimuovere periodicamente solo quando il bacino di raccolta è pieno [72].

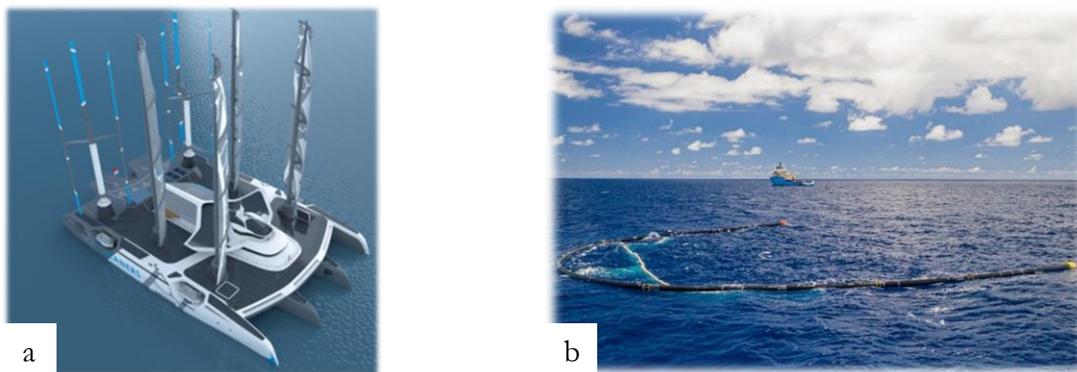


Figura I.2 - a) *Manta*; b) *TheOceanCleanup System*

Numerosi sono anche i progetti dedicati alla rimozione specifica delle microplastiche già presenti nell'ambiente marino. Tra questi, il progetto *Seabin* e il sistema *Cloud of Sea*. Il primo consiste di un secchio, *sea-bin* appunto, come si può vedere in **Figura I.3a**, che aspira l'acqua dalla superficie e la restituisce filtrata, grazie ad un apposito sistema di filtrazione che trattiene i rifiuti galleggianti, comprese le microplastiche di dimensione anche inferiore ai 2 mm [73]; i *seabins* sono generalmente fissati a pontili flottanti in punti strategici, in modo da ridurre la quantità di plastica che raggiunge il mare aperto. Il *Cloud of Sea*, in **Figura I.3b**, è uno dei progetti premiati dal *James Dyson Award 2020* e consiste in un dispositivo pensato per essere agganciato alle imbarcazioni e costituito da un filtro interno rotante i cui fori si restringono verso l'interno, in modo da catturare le microplastiche e impedirne la fuoriuscita [74].

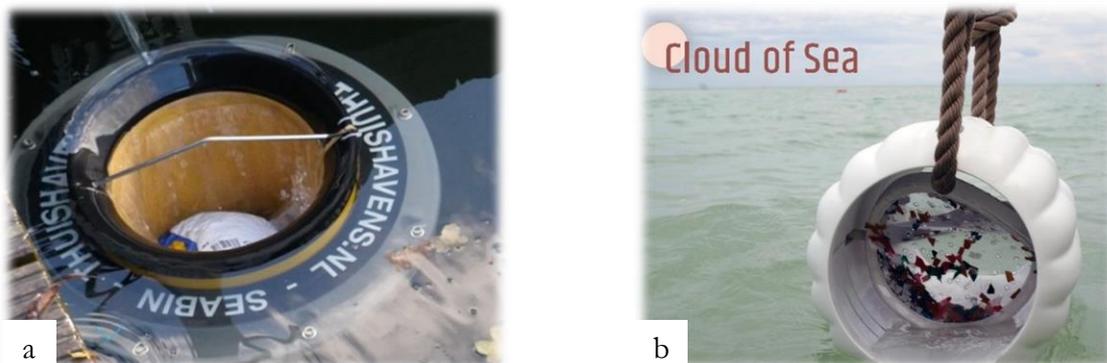


Figura I.3 - a) *Seabin*; b) *Cloud of Sea*

La Mitsui O.S.K. Lines (MOL) è invece il primo operatore al mondo ad aver installato e testato con successo un sistema di intercettazione delle microplastiche a bordo di navi mercantili, che filtra l'acqua di zavorra prima del suo rilascio in mare [75].

Accanto alle azioni mitigative appena viste, vi sono anche azioni preventive, che mirano a impedire ai rifiuti di raggiungere il mare. Poiché si è scoperto che i fiumi sono i principali responsabili del trasporto dei rifiuti dalla terra agli oceani [76], molti hanno rivolto la loro attenzione proprio all'intercettazione di questi detriti: ne sono solo alcuni esempi l'*OceanCleanup Interceptor* [77] e le *CollectiX* [78], imbarcazioni appositamente pensate per la raccolta dei rifiuti dai fiumi, o i sistemi passivi di barriere, che favoriscono la concentrazione dei rifiuti in punti specifici per facilitarne la rimozione, tramite imbarcazioni o direttamente via terra dalle sponde, come quelli brevettati dalla *Sea Defence Solutions* [79] e dall'italiana Castalia con i suoi *Seasweepers* [80], quelle predisposte dalla *Allseas* nei paesi del Benelux [81], o ancora quelle installate da diverse organizzazioni riunite nella *Clean Currents Coalition* in nove dei fiumi più inquinati del mondo [82]. Un altro sistema di barriere fluviali è quello della *Great Bubble Barrier* [83]. Questo si differenzia dai precedenti perché è attivo: è infatti dotato di un tubo forato, posizionato sul fondale, attraverso il quale viene pompata dell'aria, la quale crea una spinta verso l'alto che trascina tutti i rifiuti verso la superficie. Posizionata diagonalmente rispetto al canale, questa barriera sfrutta le correnti naturali per indirizzare i rifiuti verso il bacino di raccolta posto sulla riva del fiume, senza disturbare le imbarcazioni né tantomeno i pesci. Inoltre, l'insufflaggio dell'aria ha come "effetti collaterali" quello di favorire l'ossigenazione dell'acqua, stimolando l'ecosistema e riducendo la crescita delle alghe tossiche, e quello di assorbire i suoni e le onde, limitando i danni subiti dalla fauna e dalle coste derivanti dal traffico fluviale. D'altro canto, a differenza dei sistemi passivi, questa barriera implica il consumo di energia per il pompaggio dell'aria.



Figura I.4 - a) *TheOceanCleanup Interceptor*; b) *CollectiX*; c) *Sea Defence Solutions*; d) *Allseas river plastics removal system*; e) *B.O.B. Litter Trap*, installato da *Marea Verde* con la *Clean Currents Coalition*; f) *The Great Bubble Barrier*

Come visto, le fonti delle microplastiche secondarie sono già oggetto di numerosi e (più o meno) efficienti sistemi di raccolta e rimozione, più difficoltoso si sta invece rivelando lo sviluppo di misure efficaci nel prevenire la formazione delle microplastiche primarie. Se infatti «pulire gli oceani è un'opzione, non è tuttavia il metodo più efficace contro i rifiuti marini. È un po' come setacciare la sabbia nel deserto. La soluzione è affrontare il problema alla fonte» [84], limitando, laddove possibile, la produzione di microplastiche primarie o la loro dispersione nell'ambiente.

Il rilascio di microplastiche primarie avviene a diversi stadi del ciclo vita della plastica e dei prodotti in plastica, durante la produzione, l'utilizzo o la manutenzione [9]. La quasi totalità delle microplastiche primarie è dispersa infatti da attività terrestri, solo il 2% dalle attività marittime; ciò nonostante, la maggior parte di esse raggiunge comunque il mare.

Uno dei canali principali sono indubbiamente le reti fognarie, nelle quali vengono immesse tramite gli scarichi civili e industriali o attraverso le precipitazioni e il lavaggio stradale; le microplastiche arrivano così negli impianti di trattamento delle acque reflue, dove le correnti in ingresso sono sottoposte ad una serie di trattamenti per essere depurate dalle sostanze inquinanti e reimmesse nell'ambiente. Grazie a questi trattamenti, la maggior parte delle microplastiche, in percentuali che variano tra il 64% e il 99,8% [13, 85], sono rimosse dalle acque trattate; tuttavia la quantità emessa con gli effluenti rimane consistente, considerando che le portate processate sono molto elevate. Ma soprattutto, è importante evidenziare che, una volta separate dall'acqua, le microplastiche sono unite alla corrente di scarto dei fanghi, i quali sono spesso impiegati come ammendante per le discariche o per i terreni agricoli, favorendo così l'esposizione degli ambienti terrestri e delle coltivazioni alle microplastiche [85, 86]. Per di più, una volta posati, i fanghi possono essere dilavati dal vento e dalle piogge, che contribuiscono così alla dispersione delle microplastiche nell'ambiente [85].

Gli effetti dell'immissione di microplastiche nel suolo non sono ancora del tutto noti, ma studi recenti hanno evidenziato la possibilità che le microplastiche presenti nei terreni possano alterare alcune proprietà fondamentali dell'ambiente biofisico del suolo, con conseguenze importanti sulla sua funzionalità [87]. Inoltre, la presenza delle microplastiche nelle acque da trattare impatta anche sugli stessi processi di trattamento, in particolare su quelli biologici deputati alla neutralizzazione delle sostanze inquinanti, riducendo le popolazioni microbiche attive e dunque influenzando l'efficienza dei trattamenti [88]. Risulta quindi necessario valutare l'impiego di nuove tecnologie nel trattamento delle acque, mirate alla rimozione specifica delle microplastiche dalle correnti in modo da evitare il loro smaltimento con i fanghi. Ad oggi mancano però dei metodi capaci di rimuovere anche le più piccole particelle in modo efficiente e tecnologicamente, ambientalmente ed economicamente sostenibile sulla scala industriale degli impianti di trattamento delle acque [13].

Per intervenire alla radice del problema, bisogna però risalire la corrente: quali sono le principali fonti di microplastiche primarie e quali le possibili azioni di intervento?

Molte fonti di microplastiche primarie sono ormai note, ma poche sono le azioni finora intraprese per limitarle. Inoltre, le quantità rilasciate nell'ambiente a livello mondiale non sono ancora state opportunamente valutate, con stime che ammontano a circa 3,2 Mt annue, di cui 1,5 Mt sono immesse direttamente negli ambienti acquatici [9].

Le principali fonti di microplastiche primarie sono pellets, rivestimenti marittimi, *city dust*, pneumatici, segnaletica stradale orizzontale, prodotti per la cura della persona e tessuti sintetici [9]; l'incidenza di ciascuna fonte è riportata in **Figura I.5**.

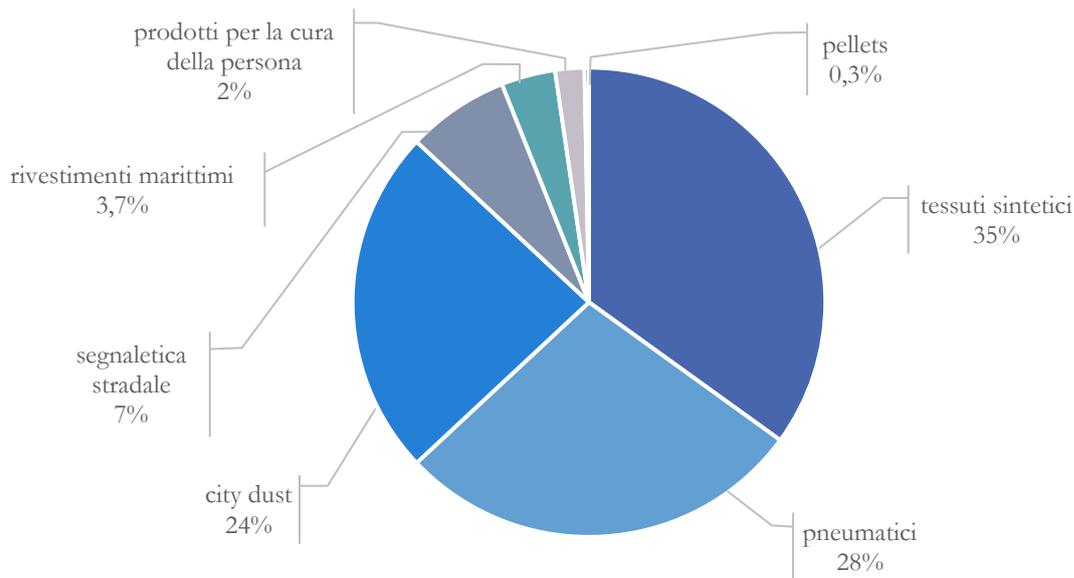


Figura I.5 - Principali fonti di rilascio di microplastiche primarie negli oceani

- I pellets sono la forma primaria in cui si ritrova la maggior parte della plastica, per essere trasferita agevolmente alle industrie che la lavorano per ottenere i prodotti finali. Di diametro generalmente compreso tra i 2 e i 5 mm, i pellets possono essere riversati nell'ambiente a causa di incidenti, di varia entità, durante tutta la catena produttiva, dalla produzione, al trasporto fino al riciclo. L'incidenza di questo tipo di rilascio pesa in realtà molto poco, appena lo 0,3% [9], ma c'è comunque una certa attenzione sulla questione. L'*Operation Clean Sweep* è uno dei progetti internazionali della *Declaration of the Global Plastics Associations for Solutions on Marine Litter*, firmata da organizzazioni e industrie operanti nel settore della plastica per promuovere azioni finalizzate a ridurre l'inquinamento da plastica [89], che si concentra proprio sulla gestione del trasporto e della distribuzione dei pellets dal fornitore al cliente, per prevenire perdite accidentali di prodotto [59, 90].
- I rivestimenti marittimi sono applicati su tutte le parti delle imbarcazioni come protezione, sotto forma di coperture rigide plastiche o vernici anticorrosive e antincrostazioni [9]. I rilasci di microplastiche primarie da questo settore, che valgono meno del 4%, avvengono durante la costruzione, la manutenzione o l'utilizzo delle imbarcazioni [9].
- Con il nome di *city dust* si indicano delle polveri generate da diverse cause tipiche degli ambienti urbani; questo gruppo include perdite dall'abrasione di oggetti e infrastrutture, ma anche l'uso di sostanze abrasive e i versamenti intenzionali di detersivi. Queste fonti di microplastiche primarie sono state raggruppate perché i loro singoli contributi sono minimi, ma quello complessivo risulta essere uno dei contributi primari di emissioni, circa il 24% [9].
- Gli pneumatici delle automobili e dei mezzi di trasporto in generale si consumano durante l'utilizzo rilasciando nell'ambiente circostante le microplastiche, che vengono trasportate dal vento o trascinate via dalle piogge, come accade anche per la segnaletica stradale orizzontale, fatta generalmente con vernici contenenti materiali termoplastici [9]. Le emissioni dalle vernici della segnaletica stradale occupano circa il 7%, mentre quelle dei pneumatici pesano per quasi il 30% sulle emissioni totali [9], con almeno 6,1 Mt emesse ogni anno, a cui si aggiungono altre 0,5 Mt derivanti dall'usura dei freni [60]. Queste particelle possono rimanere in volo per lunghi periodi di tempo ed essere trasportate in aree remote lontane dal punto di emissione,

generalmente in corrispondenza delle aree maggiormente urbanizzate. Microplastiche che potrebbero essere state originate dagli pneumatici sono state individuate anche nei territori artici, dove i danni sono ancora più ingenti se si considera che, dato il loro colore, queste particelle assorbono la luce diminuendo l'albedo superficiale della neve e del ghiaccio, accelerandone così lo scioglimento [60]. La velocità con cui gli pneumatici si consumano sembra dipendere non soltanto dalla composizione e dalla progettazione del pneumatico, ma anche dalle caratteristiche del veicolo e del pavimento stradale, dalla topologia della strada, dalle condizioni climatiche e infine dalle condizioni di guida [91], fattori che è necessario tenere in considerazione quando si ricercano soluzioni che possano prevenire, o quantomeno ridurre, l'abrasione delle gomme e il conseguente rilascio di microplastiche, suggerendo la necessità di un approccio olistico al problema. In attesa di risultati interessanti da parte degli studi in corso, *The Tyre Collective* si propone come una delle possibili soluzioni: si tratta di un innovativo brevetto premiato, insieme ad altri, dal *James Dyson Award 2020*, che prevede di sfruttare le forze elettrostatiche e il flusso d'aria intorno alla ruota per attrarre le particelle, cariche per effetto della frizione, non appena rilasciate dal pneumatico, catturarle ed evitare che vengano disperse nell'ambiente, consentendo così il recupero e il riciclo [92].

- Le microplastiche derivanti dall'uso di prodotti per la cura della persona sono le uniche che si possono ritenere intenzionali, perché il prodotto contenente le microplastiche è versato di proposito nell'acqua durante il suo normale utilizzo [9]. Microsfere di plastica sono aggiunte come ingredienti in questi prodotti con diversi scopi, ad esempio come fase assorbente per il rilascio di ingredienti additivi oppure come agenti esfolianti [9]. Anche questo rilascio è minimo, contribuendo per solo il 2% alle emissioni totali, ma potrebbe essere evitato, trovando materiali sostitutivi o rimuovendo queste particelle dal prodotto, quando non indispensabili [9]. Grazie ad una campagna contro le microsfere avviata nel 2012 dalla *Plastic Soup Foundation*, alcune delle più importanti multinazionali del settore si sono impegnate ad eliminare le microplastiche dai loro prodotti; inoltre, le microsfere sono state rimosse da tutti i prodotti a risciacquo certificati dalla *EU Ecolabel* [93], l'"Ecoetichetta europea", un'etichetta di eccellenza ambientale riconosciuta a prodotti e servizi che rispondono agli alti requisiti ambientali richiesti lungo tutto il loro ciclo vita [94]. La crescente sensibilità nei confronti dei rischi ambientali derivanti dalla presenza delle microsfere nei prodotti cosmetici e per la cura della persona ha spinto anche molti Paesi a prendere misure stringenti contro di esse, fino a vietarle con apposite leggi [93]. In Italia, la legge è entrata in vigore a gennaio 2020 [93].

Ad ogni modo, questi non sono gli unici prodotti nei quali le microplastiche sono aggiunte intenzionalmente: esse si ritrovano anche nelle vernici, dove sono usate per diminuire la densità, per ottenere finiture particolari o come esaltatori di colore e per garantire una maggiore durata e resistenza alle sbucciature, nei detersivi per superfici, con funzione abrasiva, e ancora in agricoltura, per incapsulare fertilizzanti o pesticidi, in campo industriale, in medicina, e in molti altri settori [95].

- Il contributo principale delle emissioni di microplastiche primarie è dato dai tessuti sintetici: le microplastiche prodotte durante il lavaggio dei tessuti, ma anche durante il normale utilizzo, rappresentano ben il 35% delle emissioni totali negli oceani [9]. Queste microplastiche primarie si differenziano da quelle derivanti dalle altre fonti per la caratteristica forma filamentosa; per questo motivo, esse sono comunemente chiamate microfibre. Proprio le microfibre sono state ampiamente osservate nelle acque di scarico indirizzate agli impianti di trattamento, nelle quali si ritrovano in abbondanza anche le microsfere impiegate nei prodotti per la cura della persona.

È dunque necessario adottare delle misure di riduzione o contenimento di queste emissioni, rivolgendo particolare attenzione alla loro fonte.

I. 4 Rilascio di microplastiche da tessuti

I tessuti, largamente utilizzati per indumenti, arredamento o impieghi tecnici, sono costituiti dall'intreccio dei filati ricavati dalle fibre tessili, che possono essere di diverso tipo: in generale, si possono distinguere fibre naturali – cotone, lana, lino, canapa, seta –, fibre chimiche e fibre miste, costituite cioè dall'unione di fibre chimiche e naturali; le fibre chimiche possono a loro volta essere artificiali, come la viscosa, ottenute cioè da polimeri naturali, o sintetiche, come poliestere e nylon, se derivano invece da polimeri sintetici [96, 97].

Sebbene a destare maggiore preoccupazione per l'inquinamento ambientale siano soprattutto le fibre sintetiche, a causa della loro crescente diffusione e della loro scarsa biodegradabilità, non bisogna comunque trascurare le fibre naturali e artificiali, in quanto anch'esse, anche se in modo differente, possono assorbire gli inquinanti ambientali [98]. Inoltre, mentre le fibre sintetiche, e le microplastiche in generale, rimangono nell'organismo per molto tempo, aggravando i rischi chimici e fisici per la fauna che le ha ingerite, le fibre naturali possono essere rapidamente metabolizzate dopo l'ingestione, portando entro breve tempo ad un rilascio dei composti chimici ad esse associati e aumentando così l'esposizione a tali sostanze [98].

La produzione e il rilascio di microfibre, naturali e sintetiche, da parte dei tessuti avvengono in diverse fasi del loro ciclo vita: la produzione, l'impiego e la manutenzione, ossia il lavaggio.

Un recente studio condotto da De Falco *et al.* ha evidenziato come l'entità del rilascio di microfibre dagli indumenti in atmosfera, derivante dal loro utilizzo quotidiano, sia paragonabile, se non addirittura maggiore, al rilascio in acqua in seguito al lavaggio [99]. Possibili azioni mitigative riguardano dunque una progettazione più attenta dei filati e dei tessuti atta a ridurre la produzione e il rilascio di microfibre; abbinando ed esse degli opportuni sistemi di intercettazione, si potrebbe ridurre significativamente l'inquinamento da microfibre tessili [99].

Per sviluppare le tecnologie più adatte per questi scopi, è fondamentale innanzi tutto conoscere le cause e le modalità del rilascio dei tessuti durante il lavaggio e i fattori che lo influenzano. Inoltre, per poter meglio valutare anche gli impatti di questa fonte di inquinamento, bisogna stimare il più precisamente possibile l'entità di queste emissioni. Molti sono gli studi effettuati negli ultimi anni proprio con questi obiettivi, con una particolare attenzione ai tessuti sintetici. Tuttavia, un'ulteriore ricerca è sicuramente necessaria poiché i risultati finora ottenuti sono difficili da confrontare per la mancanza di un metodo standardizzato e talvolta sono anche discordanti; a ciò si aggiunge la difficoltà di quantificare le microfibre rilasciate, nonché di catturarle, per via delle loro dimensioni microscopiche. La maggior parte degli studi finora pubblicati impiega peraltro delle condizioni di prova che non rispecchiano quelle che sono le reali condizioni di lavaggio nelle lavatrici commerciali, domestiche e industriali: alcuni hanno utilizzato apparecchiature da laboratorio, che tentano di simulare le lavatrici commerciali impiegando volumi ridotti, di circa 200 ml, nelle quali vengono introdotte delle piccole sfere metalliche per meglio simulare lo stress meccanico del cestello; nei casi in cui si sono usate invece lavatrici commerciali, i test sono stati effettuati con un singolo capo di abbigliamento, una situazione che difficilmente si verifica nella realtà.

Ad ogni modo, quello che è ormai certo è che sia le caratteristiche dei tessuti sia le condizioni di lavaggio influiscono sul rilascio di microfibre.

Innanzitutto, sembrano ormai tutti concordare sul fatto che durante il primo lavaggio venga rilasciata una maggiore quantità di microfibre rispetto ai cicli successivi [100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107], anche se ne rimane ancora incerta la causa. L'ipotesi più accreditata riconduce questo fenomeno alla presenza di residui della lavorazione [104]; in tal caso, l'implementazione di sistemi di intercettazione delle microfibre nei processi industriali, ma anche un primo lavaggio controllato dei tessuti prima della vendita, potrebbero essere misure efficaci nella riduzione delle emissioni [101, 104, 106]. Le quantità rilasciate diminuiscono non soltanto dopo il primo lavaggio, ma anche nei cicli successivi fino a stabilizzarsi, nella maggior parte dei casi, intorno al terzo o quinto lavaggio [104, 105, 107]. Tuttavia, non è mai possibile annullare completamente le emissioni di microfibre perché l'usura dovuta all'utilizzo prolungato ne favorisce comunque la produzione [103]. Dunque, l'utilizzo di capi usati, rispetto a quelli nuovi, sembra contribuire alla riduzione del rilascio di microfibre e su questo punto concorda la maggior parte delle pubblicazioni; soltanto lo studio di Hartline *et al.* va contro questa ipotesi, avendo osservato al contrario che i tessuti invecchiati rilasciano il 25% in più di fibre rispetto al primo lavaggio, complice probabilmente anche uno sfilacciamento consistente dei tessuti stessi [108]; dunque, un'eccessiva usura dei capi potrebbe comportare la dispersione di una maggiore quantità di microfibre. Tuttavia, in questo studio, l'invecchiamento è stato ottenuto sottoponendo i capi ad un lavaggio continuo per 24 ore, che non rispecchia il reale processo di invecchiamento a cui sono soggetti gli indumenti, che si asciugano e sono indossati tra un lavaggio e l'altro; un'ulteriore ricerca è quindi necessaria per confermare o smentire queste ipotesi, possibilmente esaminando carichi più realistici e indumenti effettivamente indossati [106].

Alla riduzione della quantità di microfibre rilasciate nei lavaggi successivi al primo, sembra si accompagni peraltro una variazione delle dimensioni, ma anche su questo punto i pareri sono discordanti: se c'è chi ha osservato un aumento della lunghezza [107], non manca chi al contrario ne ha rilevato la riduzione [104].

In generale, le dimensioni delle microfibre analizzate dipendono evidentemente dal sistema di intercettazione impiegato: utilizzando filtri con maglie di dimensioni maggiori, si rischia di non catturare le microfibre più piccole e di effettuare una stima errata del rilascio, soprattutto quando si utilizzano metodi indiretti per estrapolare il risultato numerico da quello massico. Napper *et al.* hanno osservato microfibre con diametro compreso tra 11 e 18 μm e lunghezza di 5-8 mm [100], mentre Hernandez *et al.* hanno rilevato come le microfibre di lunghezza superiore a 1 mm siano solo lo 0,7% della popolazione totale individuata [102], coerentemente con i risultati di Belzagù *et al.*, che riportano una lunghezza media di 0,2-0,4 mm e una lunghezza minima di 0,08 mm [104], e di Cai *et al.*, che hanno misurato microfibre tra 0,1 e 1 mm [107]. Un'analisi dimensionale più dettagliata è stata condotta da De Falco *et al.* grazie all'utilizzo di una serie di filtri con porosità decrescente; da questa analisi è emerso che il diametro medio di tutte le microfibre raccolte è circa costante e compreso tra 12 e 15 μm , mentre l'80% di esse ha una lunghezza compresa tra 360 e 660 μm , dimensione compatibile con quella delle microplastiche trovate negli effluenti degli impianti di trattamento delle acque e nei sedimenti marini; in generale, la lunghezza minima misurata è di 120 μm e quella massima di 1500 μm [105].

Per quanto riguarda le caratteristiche dei tessuti, diverse sono quelle che condizionano il rilascio di microfibre. In primo luogo, il tipo di materiale impiegato; molti studi hanno testato vari materiali per valutarne le emissioni: Napper *et al.* hanno confrontato poliestere, acrilico – fibra tessile contenente oltre l'85% di acrilonitrile [109] – e un tessuto misto di poliestere e cotone, rilevando che l'acrilico è quello che rilascia il maggior numero di fibre e il tessuto misto quello che ne rilascia

di meno [100]; nelle prove di Yang *et al.*, invece, la poliammide è quella che ha rilasciato il maggior numero di fibre, in confronto ad acetato e poliestere, quest'ultimo risultato responsabile delle minori emissioni [110]. A seconda del tipo di materiale impiegato, cambiano anche le dimensioni delle microfibre rilasciate [100, 110].

In secondo luogo, fattori rilevanti per il rilascio delle microfibre sono [101]:

- la lunghezza delle fibre; minore è la lunghezza, maggiore è la probabilità che esse migrino in superficie e formino peluria e pallini, che aumentano il rilascio;
- le torsioni del filato, ossia gli avvolgimenti conferiti ai fili, che aumentano la resistenza e l'elasticità e quindi riducono la formazione di microfibre [105];
- la densità del tessuto; maggiore è la densità, ossia il numero di fili per unità di lunghezza, più stretta risulta la struttura e quindi più difficile è il distacco di microfibre [110]. Ma c'è chi, al contrario, sostiene che un tessuto più fitto provochi una maggiore perdita, avendo un'elevata quantità di fibre nella stessa area [103];
- la presenza di additivi o trattamenti superficiali, che forniscono alle fibre la protezione fisica contro l'abrasione riducendo il coefficiente di frizione fibra-fibra o fibra-detersivo durante il lavaggio, riducendo le emissioni;
- il metodo di taglio; il taglio dei tessuti con le forbici crea dei margini frastagliati, aumentando significativamente la quantità di microfibre rilasciata, che risulta essere fino a 21 volte maggiore di quella emessa da tessuti tagliati con taglio laser o a ultrasuoni [107, 111].

Inoltre, un altro fattore che favorisce il rilascio di microfibre è il cosiddetto *pilling*, fenomeno per il quale la superficie del tessuto si aggroviglia durante il normale utilizzo o il lavaggio, con la conseguente formazione di pallini che spuntano sul tessuto e che possono staccarsi più facilmente delle altre fibre per effetto dello stress meccanico [100, 112]. L'estensione di questo fenomeno dipende dalle proprietà fisiche delle fibre che costituiscono il tessuto, proprietà che variano a seconda del tipo di fibra e che possono favorire o meno la formazione dei pallini e il loro distacco [100].

Per quanto riguarda invece le condizioni del lavaggio, innanzi tutto si è osservato che le lavatrici con carico dall'alto favoriscono la produzione e il rilascio di una maggiore quantità di microfibre rispetto a quelle con carico frontale [108, 110]; mentre qualcuno ritiene che la causa sia da attribuire alla presenza dell'agitatore centrale nel cestello delle lavatrici con carico dall'alto, che potrebbe esercitare una maggiore azione abrasiva [108], uno studio più recente afferma che a fare la differenza possa essere anche il maggiore volume d'acqua tipicamente usato [106]. Nella loro ricerca, Kelly *et al.* hanno indagato per la prima volta proprio l'influenza del volume d'acqua sul rilascio di microfibre [106]. Le prove sono state effettuate con apparecchiature da laboratorio e poi verificate con una lavatrice commerciale. Il maggiore rilascio è stato rilevato con un elevato volume d'acqua e una scarsa agitazione, condizioni peraltro tipiche dei lavaggi "delicati" [106], che al contrario secondo altri comporterebbero un minore stress meccanico e un ridotto attrito e di conseguenza minori emissioni [113]. Poiché a parità di volume d'acqua, la variazione dell'agitazione meccanica non ha prodotto cambiamenti rilevanti, si è giunti alla conclusione che sia proprio il volume d'acqua uno dei fattori determinanti il rilascio di microfibre, mentre lo stress meccanico non avrebbe alcuna influenza [106, 113]. Una possibile spiegazione può essere la maggiore pressione idrodinamica esercitata dall'acqua sui tessuti: quando l'acqua attraversa il tessuto, le singole fibre sono sottoposte a forze viscosive enormi, che potrebbero favorire il distacco di piccole fibre dal tessuto principale. Le maggiori forze idrodinamiche percepite durante i lavaggi delicati

continuerebbero inoltre a indebolire la struttura del filato, causando il rilascio di una quantità ancora maggiore di fibre [106].

D'altra parte, se lo stress meccanico influisse effettivamente sulle emissioni, queste dovrebbero essere additive nel tempo: la quantità rilasciata, ad esempio, in 2 ore di lavaggio dovrebbe essere il doppio di quella rilasciata da un lavaggio di un'ora e la metà di quella di un lavaggio di 4 ore, e così via. Tuttavia, si è osservato, al contrario, il rilascio di una quantità fissa di microfibre, indipendentemente dallo stress meccanico, ossia dalla durata del lavaggio, che dunque non ha alcun effetto rilevante [102, 106].

Si ritiene che altri fattori quali la temperatura dell'acqua di lavaggio e l'utilizzo di detersivi e ammorbidenti possano influire sul rilascio di microfibre, ma, ancora una volta, i risultati sono discordanti e gli effetti sembrano inoltre poco significativi per suggerire un'effettiva influenza sulle emissioni [100].

Un lieve aumento delle quantità rilasciate è stato osservato da Yang *et al.* solo quando la temperatura di lavaggio ha raggiunto i 60 °C, mentre la differenza tra le emissioni con i lavaggi a 30 °C e 40 °C non è stata significativa [110] e temperature ancora inferiori non influiscono in modo rilevante sulle emissioni [106]; Hernandez *et al.* non hanno invece rilevato variazioni nemmeno con temperature più alte, anche di 80 °C [102].

L'utilizzo di detersivi e ammorbidenti aumenterebbe l'entità del rilascio rispetto all'utilizzo di sola acqua [102], mentre non sono state osservate differenze significative con l'uso di diversi tipi di detersivi o tessuti [102], anche se sembra che i detersivi in polvere possano favorire ulteriormente le emissioni rispetto ai detersivi liquidi [112]. Il maggiore rilascio con i detersivi in polvere può essere dovuto alla presenza di composti solidi inorganici che causerebbero attrito tra i tessuti, ma anche al pH più elevato che li caratterizza: sembra infatti che i detersivi a base alcalina, sebbene più efficienti nella rimozione dello sporco, possano indurre danni chimici sui tessuti, soprattutto quelli in poliestere, attraverso una lenta idrolisi superficiale [112]. L'uso di detersivi in generale modifica in modo significativo gli effetti fisici dell'azione meccanica durante il lavaggio in due modi principali: l'agitazione della soluzione tensioattiva genera schiuma, la quale attutisce lo sfregamento dei tessuti, riducendone il danneggiamento; i tensioattivi si possono inoltre depositare sulla superficie delle fibre riducendo le forze di attrito, diminuendo nuovamente il danneggiamento delle fibre [102, 112]. Tuttavia, in Europa si utilizzano regolatori di schiuma per minimizzarne la formazione nella lavatrice quindi questo effetto non è rilevante [112]. D'altro canto, i detersivi diminuiscono la tensione superficiale, favorendo la bagnabilità e il risciacquo e quindi agevolando il rilascio di qualunque particella trattenuta nella trama tridimensionale del tessuto. Inoltre, i detersivi fungono da agenti disperdenti, dissolvendo lo sporco nell'acqua ed impedendo che ricada sui tessuti, e svolgendo questo compito anche con i frammenti delle fibre ne favoriscono l'emissione [103].

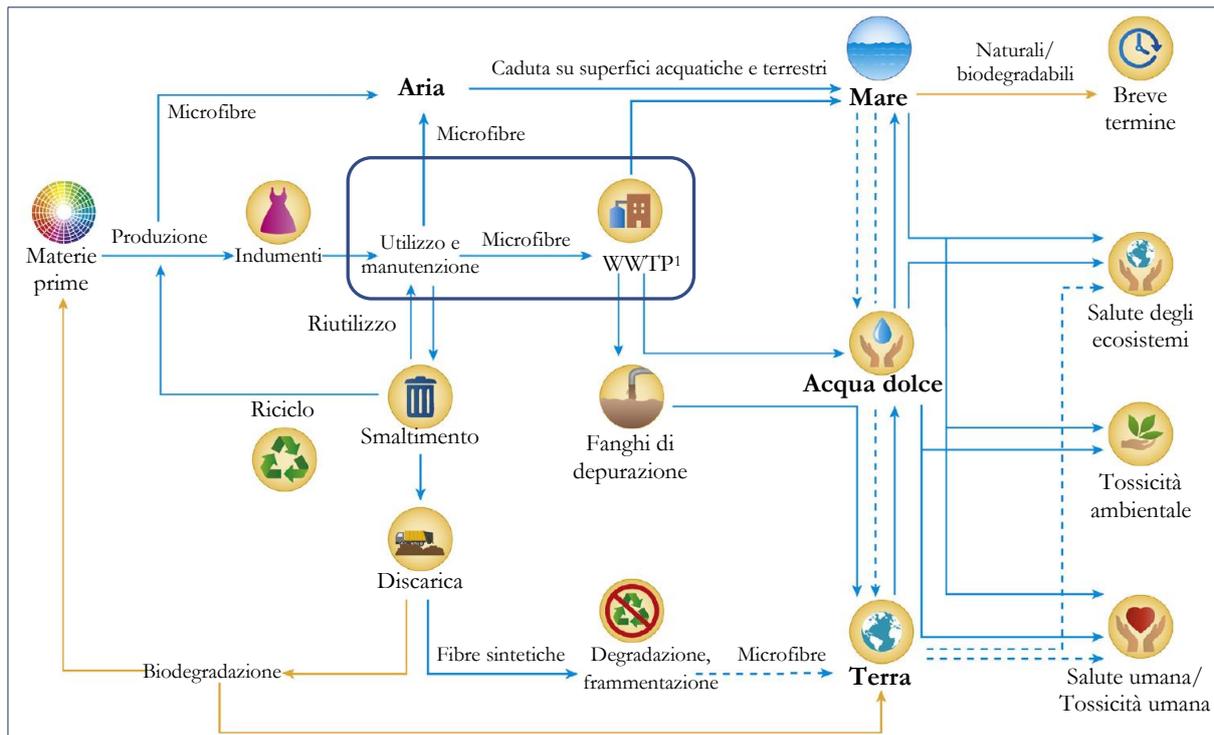
Tuttavia, negli studi sopracitati [102, 103, 112] sono state impiegate apparecchiature di laboratorio e piccole sfere di metallo per simulare i meccanismi di lavaggio di una lavatrice commerciale; uno studio più recente, che ha valutato gli effetti di diverse condizioni di lavaggio utilizzando una lavatrice commerciale, non ha osservato alcuna influenza significativa dell'uso di detersivi sul rilascio di microfibre e ha avanzato l'ipotesi che l'effetto rilevato in precedenza possa essere dovuto a qualche interazione imprevista tra i detersivi e le sfere di metallo, che non sono state impiegate in questo studio [113].

Controverso è anche il ruolo degli ammorbidenti: da una parte, sembra che possano diminuire la perdita delle fibre, fino al 35%, in quanto riducono l'attrito tra esse e quindi i fenomeni di danneggiamento e rottura [107, 112], ma dall'altra si ritiene che aumentino il rilascio di fibre in quanto favoriscono il *pillling*, soprattutto nei tessuti sintetici [100].

Infine, per quanto riguarda le entità dei rilasci, nella maggior parte dei casi le prove sono state effettuate utilizzando una minore quantità di tessuti rispetto a un carico "standard", spesso un singolo capo, e in quei rari casi in cui si è effettuato un lavaggio a pieno carico, si è poi analizzato solo un campione dell'acqua di scarico; questo perché un'analisi completa richiederebbe molto tempo per intercettare e conteggiare un numero elevatissimo di particelle. Quella fornita nelle pubblicazioni scientifiche è quindi solo una stima dell'entità delle emissioni prodotte da un lavaggio di un carico tradizionale e la variabilità tra i risultati è spesso elevata. Napper *et al.* hanno stimato che un carico di 6 kg può rilasciare da 140.000 a 700.000 microfibre, a seconda della natura del tessuto [100], un risultato in linea con quello di Browne *et al.*, secondo cui un singolo capo può rilasciarne oltre 1900 in un lavaggio [114]. Risultati ben più drammatici sono quelli riportati da De Falco *et al.*, che hanno stimato il rilascio di ben 6 milioni di microfibre da un tipico carico di 5 kg [112]. Tuttavia, una recente ricerca della *Plastic Soup Foundation* ha dimostrato che la quantità di microfibre emessa con l'acqua di scarico delle lavatrici è molto maggiore di quanto stimato dagli studi precedenti, raggiungendo anche le 20 milioni di particelle con un carico medio di bucato [101]. A questo dato si avvicinano i risultati ottenuti da Galvão *et al.* [115], i quali hanno analizzato per la prima volta l'acqua di scarico di lavaggi "reali", raccolta nell'arco di un mese da una lavatrice usata da una famiglia di quattro persone per il lavaggio quotidiano degli indumenti indossati, e hanno così determinato il rilascio di oltre 18.000.000 di microfibre da un carico di 6 kg [115]. La discordanza tra i dati può anche essere dovuta ai diversi metodi di analisi adottati: Galvão *et al.* hanno osservato che l'impiego di metodi indiretti, come nel caso di Napper *et al.* [100], può aver causato una sovrastima della lunghezza e di conseguenza la sottostima del numero di microfibre rilasciate; viceversa, con i metodi diretti si è giunti ad una valutazione più precisa della lunghezza, spesso minore, e quindi ad un numero di microfibre più elevato, come negli studi di De Falco *et al.* e Galvão *et al.* [105, 112, 115].

Si tratta in ogni caso di dati allarmanti, considerando che queste emissioni sono riferite ad un singolo lavaggio, che ad oggi il 30% della popolazione mondiale utilizza una lavatrice e il restante 70% è intenzionato a comprarne una non appena ne abbia la disponibilità economica [101], e che in Europa si effettua in media quasi un lavaggio ogni due giorni [116].

L'entità di questo tipo di inquinamento, e quindi il suo impatto sull'ambiente, è evidentemente enorme, data la facilità con cui le microfibre si possono diffondere in tutti gli ecosistemi. Una rappresentazione delle principali dinamiche di emissione e trasmissione delle microfibre è riportata in **Figura I.6**, dove sono evidenziati anche i meccanismi tipici delle sole microfibre naturali, quando questi si discostano da quelli delle microfibre sintetiche.



¹Impianti di trattamento delle acque reflue (Waste Water Treatment Plants)

- Il percorso delle microfibre naturali o biodegradabili si discosta da quello delle fibre sintetiche
- - Percorsi minori o indiretti delle microfibre
- Rilascio durante il lavaggio in lavatrice

Figura I.6 tratta da [117] con modifiche - *Potenziati punti di rilascio e trasferimento delle microfibre lungo la filiera tessile e principali impatti ambientali*

Se dunque, sulla base di tutti questi risultati, si possono prendere particolari accorgimenti per ridurre la produzione di microfibre durante il lavaggio, questa sembra essere comunque inevitabile ed è pertanto necessario implementare anche degli adeguati sistemi di intercettazione da installare nelle lavatrici per evitarne, o quantomeno ridurne, il rilascio nelle acque di scarico.

Proprio quest'ultimo aspetto merita particolare attenzione, perché consentirebbe di adottare misure risolutive entro un più breve termine, mentre la trasformazione di processi produttivi già esistenti richiede indubbiamente più tempo, oltre che uno sforzo economico maggiore. D'altra parte, un recente regolamento della Commissione europea ha stabilito la necessità di valutare, entro il 2025, la fattibilità e l'adeguatezza di nuove specifiche all'interno delle lavatrici volte a ridurre la microplastica nell'acqua in uscita, come l'uso di filtri [118], azione che risponde anche ad uno dei *Sustainable Development Goals (SDG)* – gli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile adottati dagli Stati membri delle Nazioni Unite nel 2015 come parte dell'Agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile –, il numero 14, che punta alla protezione degli ecosistemi acquatici riducendo la pesca eccessiva, l'acidificazione degli oceani e l'inquinamento marino [119].

I. 5 Stato dell'arte

Molti sono i sistemi attualmente esistenti, già disponibili sul mercato o a livello di prototipi funzionanti, raggruppabili in due principali categorie: i sistemi esterni alla lavatrice e quelli interni. Vediamo dunque nel dettaglio quali sono le loro caratteristiche, i punti di forza e i punti deboli.

I sistemi esterni sono essenzialmente tutti elementi filtranti, di diverso tipo a seconda dell'azienda sviluppatrice, posizionati appunto all'esterno della lavatrice e collegati al tubo di scarico dell'acqua.

Il Filtrol [120] è un filtro esterno che impiega una sacca di tessuto riutilizzabile per fermare fino all'89% delle microfibre e di altro eventuale particolato, viene fissato al muro e collegato con il tubo di scarico della lavatrice. Il produttore raccomanda la pulizia della sacca ogni 1-3 settimane, o comunque ogni 8-10 lavaggi, e la sua sostituzione dopo un paio d'anni di utilizzo [120, 121]; suggerisce inoltre di evitare l'utilizzo di ammorbidenti, che comporterebbe la necessità di una pulizia più frequente [121]. Il produttore tuttavia non fornisce indicazioni circa le modalità di pulizia del filtro e consiglia di lavare il nuovo filtro a mano prima della sostituzione [120]. Questo filtro è stato introdotto in cento abitazioni nella città di Parry Sound, in Canada, per studiarne l'efficacia: in circa un anno di utilizzo, i cento filtri hanno raccolto quasi un milione di microfibre, per un totale di 7 kg [122].

Su un principio simile si basano i filtri della *Environmental Enhancements* [123], il Lint LUV-R Septic SAV-R e il Lint LUV-R Microplastic, in grado di trattenere rispettivamente il 65% e l'87% di microfibre, nelle condizioni peggiori, e fino al 100% nelle condizioni operative ottimali: il mezzo filtrante è costituito da una griglia di acciaio, che non deve quindi essere sostituita, e l'efficienza aumenta quando c'è già uno strato di fibre depositate, che agisce esso stesso da mezzo filtrante [123]. Nel primo caso, le dimensioni della maglia sono maggiori, di 1,58 mm; il filtro necessita della pulizia ogni 2-3 settimane, o 10-15 lavaggi; questo filtro è stato progettato in realtà con un altro scopo, ossia la protezione della fossa biologica, e l'intercettazione delle microplastiche è solo una caratteristica aggiuntiva. Il secondo filtro, studiato appositamente per l'intercettazione delle microfibre plastiche, necessita di una pulizia più frequente, ogni 2 o 3 lavaggi, avendo una rete con maglie più strette, di soli 150 μm , che quindi si ostruisce più rapidamente [123]. In entrambi i casi, per pulire il filtro, è innanzi tutto necessario svuotarlo dell'acqua residua: ciò significa che l'operazione va condotta, ad esempio, in un lavandino, cosa che potrebbe favorire il rilascio, volontario o meno, delle microfibre nelle tubazioni di scarico [124]. Nonostante nelle istruzioni sia indicato di prestare particolare attenzione durante l'operazione per evitare lo scarico accidentale delle microfibre, ponendo sul buco di scolo un pezzo di carta da cucina o di filtro da caffè, il rischio è comunque elevato, ancor più se si considera che è suggerito un risciacquo finale del filtro per rimuovere i pelucchi residui [124]. In alternativa, è possibile acquistare una sacca a parte, nella quale effettuare le operazioni di pulizia riducendo questo rischio [124].

Analogo è il sistema filtrante venduto da *Girlfriend Collective* [125], azienda impegnata nella vendita di abbigliamento ecosostenibile online. Il filtro è caratterizzato da una rete in acciaio in grado di trattenere particelle piccole fino a 72 μm , anche se la percentuale di intercettazione è ancora in fase di certificazione, e necessita di una pulizia ogni circa 3 lavaggi. Chiare sono le indicazioni per la pulizia, che suggeriscono anche di chiudere le microfibre in un sacchetto prima di gettarle nella spazzatura per evitare il rilascio nell'atmosfera.

Su un principio diverso si basa invece il filtro della *PlanetCare* [126], che sfrutta il fatto che le fibre rilasciate sono elettricamente cariche per condurre una microfiltrazione abbinata ad una nanomembrana autopulente. Il filtro è così in grado di trattenere il 90% delle fibre, anche quelle

molto piccole, da 0,2-0,5 μm fino a 1000 μm di lunghezza. Le cartucce esauste, da sostituire ogni 20 lavaggi, vanno restituite al produttore, che si occupa del ripristino della loro capacità filtrante o del loro riciclo [126, 127]. Questo sistema di filtrazione è il primo ad aver ricevuto l'etichetta *Ocean Clean Wash Quality*, che valuta la fattibilità delle soluzioni e gli impegni presi dalle compagnie per fermare l'inquinamento causato dalle microfibre degli indumenti sintetici [128]. Con un analogo principio di funzionamento, la *PlanetCare* ha sviluppato anche un sistema di filtrazione per i servizi di lavanderia industriali, che impiegano solitamente lavatrici di maggiori dimensioni rispetto a quelle domestiche [126].

Un altro sistema filtrante è quello che sta sviluppando la *MarcelvangalenDesign* [129], che consiste di un filtro esterno aggiuntivo da collegare al tubo di scarico dell'acqua, adatto quindi a qualunque tipo di lavatrice. Questo filtro è in grado di trattenere fino al 90% di microfibre ed è costituito da due parti, una dinamica e una statica, in modo da ridurre la frequenza di sostituzione pur garantendo un'efficienza elevata. Una volta esausti, i filtri sono sostituiti e riciclati grazie alla collaborazione tra distributori, rivenditori e consumatori. Il sistema è inoltre dotato di intelligenza artificiale, che ne agevola la gestione [129].

Quelli visti finora sono tutti sistemi passivi, non sono dotati cioè di parti meccaniche che esercitano forza motrice.

Un filtro attivo è invece Eddy [130]; anch'esso esterno, è dotato di una pompa interna che genera un flusso costante di acqua attraverso il dispositivo. L'acqua in uscita dalla lavatrice è pompata nel filtro, dove si crea un vortice, o "eddy", che impedisce alle fibre presenti nell'acqua di accumularsi in modo disuniforme sul filtro; questo trattiene le microplastiche grazie ad una rete in acciaio con maglie di 5 μm [130]. Una volta che tutta l'acqua è stata drenata, la pompa continua a lavorare e inizia ad inviare aria, asciugando le microfibre. Ciò che distingue Eddy dagli altri filtri è anche il sistema di pulizia: il dispositivo viene collegato al tubo di una aspirapolvere, tramite l'apposita apertura, e l'aspirazione mette in moto i bracci di pulizia, che iniziano a ruotare garantendo la pulizia completa del filtro. In questo modo l'utente non entra in contatto diretto con le microfibre e si assicura la corretta gestione del rifiuto, che viene buttato nella spazzatura insieme agli altri rifiuti aspirati durante il normale utilizzo dell'aspirapolvere [130]. L'unico problema potrebbe essere legato alla diffusione crescente delle aspirapolveri senza sacco, che potrebbero comportare il rilascio, volontario o accidentale, delle microfibre in atmosfera durante la pulizia dell'aspirapolvere stesso. Questo dispositivo non è ancora presente sul mercato, essendo stato sviluppato solo il progetto, quindi anche le sue prestazioni sono attualmente sconosciute.

Anche l'XFiltra, sviluppato dalla *Xeros Technologies* [131], è un filtro attivo e si distingue dagli altri filtri perché, a differenza di questi, è un filtro interno, integrato nell'elettrodomestico. È dotato di una pompa che impiega energia elettrica per separare le microfibre e rimuovere l'acqua, facilitando la pulizia [131]; inoltre non necessita dell'utilizzo di cartucce o altri pezzi da sostituire [132]. Grazie a questo sistema, è in grado di catturare più del 90% delle microplastiche prodotte [131].

A marzo 2020 l'azienda ha trovato un accordo con uno dei più importanti produttori di lavatrici per sviluppare e installare XFiltra nei loro elettrodomestici [133].

Di concezione diversa è *Fibio* [134], un dispositivo di filtrazione esterno a cassetto, che si posiziona sul piano della lavatrice e si collega direttamente allo scarico; è costituito in realtà da tre elementi filtranti differenti, che garantiscono un'efficienza di intercettazione del 97%. Una volta pieni, i filtri possono essere facilmente estratti, proprio come dei cassette, e si puliscono con un'aspirapolvere o un raschietto; la pulizia è necessaria ogni circa 12-17 lavaggi, va effettuata

quando le fibre sono asciutte – occorre quindi aspettare qualche ora dopo l'ultimo lavaggio – e richiede una decina di minuti [135].

Unico nel suo genere è invece il Mimbox, prodotto da *Mimby* [136], un sistema pensato per fare il bucato in modo più sostenibile, risparmiando acqua ed energia e riducendo l'emissione di microfibre. L'apparecchiatura va collegata al tubo di scarico della lavatrice: l'acqua proveniente dalla lavatrice passa innanzi tutto attraverso un filtro, che trattiene le microplastiche a partire dai 50 µm, dotato di un sistema autopulente brevettato; a questo punto l'acqua filtrata viene analizzata per determinarne la qualità [136, 137]. Se i parametri non sono idonei, viene rilasciata nello scarico; se invece i parametri rientrano nei valori ottimali, l'acqua viene disinfettata grazie ad un sistema antibatterico brevettato e stoccata per essere rinviata alla lavatrice al momento del bisogno, riducendo del 70% il consumo di acqua senza comprometterne la qualità [136, 137]. Il sistema, attualmente in fase di prototipazione e test, è pensato per essere installato nelle lavanderie comuni, ad esempio nei condomini e nei piccoli hotel dotati di lavatrici professionali, e per trattare l'acqua di tutte le lavatrici presenti, ma l'azienda sta lavorando allo sviluppo di una soluzione analoga per l'applicazione sul singolo elettrodomestico.

Sistemi differenti sono invece la *Guppyfriend* washing bag, la *Cora Ball* e la *FibreFree*: questi dispositivi si introducono direttamente nel cestello durante il lavaggio per prevenire la formazione delle microfibre e impedirne il rilascio nell'acqua di scarico.

La *Guppyfriend* washing bag [138] è appunto una sacca nella quale si introducono gli indumenti da lavare. La sacca è costituita da monofilamenti di poliammide (nylon) 6.6, che a differenza dei normali filati non rilasciano fibre; è in grado di ridurre di oltre l'86% la produzione di microfibre, prevenendo il danneggiamento degli indumenti, e di trattenere oltre il 90% delle microfibre prodotte, il cui rilascio è comunque inevitabile. Inoltre, è progettata con un particolare sistema autopulente che raccoglie le microfibre negli angoli interni della sacca, facilitandone la rimozione. Può essere riutilizzata molte volte, rimanendo integra ancora dopo 50 lavaggi. Le indicazioni per l'uso suggeriscono di riempirla per circa i 2/3 per garantire ai tessuti inseriti la libertà di movimento necessaria per assicurare una corretta pulizia; si consiglia inoltre di non risciacquarla sotto l'acqua per evitare l'immissione delle microfibre nello scarico [138].

La *Cora Ball* [139] è invece una vera e propria palla, che si inserisce nel cestello della lavatrice insieme al bucato e che è in grado di catturare le microfibre che vengono rilasciate. Questa palla è costituita da una serie di bracci che si protendono da un asse centrale e che sono dotati di "denti" che favoriscono il trattenimento delle fibre. La pulizia è manuale e va effettuata solo quando si è accumulato un numero sufficiente di fibre, tale da renderle visibili a occhio nudo e facilmente rimovibili; vanno ovviamente smaltite nella spazzatura, analogamente alla lanugine rimossa dalle asciugatrici.

Anche la *FibreFree* è una sfera da bucato che, inserita nel cestello, raccoglie le microfibre prodotte con un'efficienza del 40% [140]; può essere usata anche nell'asciugatrice, riducendo il tempo di asciugatura [140]. Consiste di un guscio poroso, che consente il libero passaggio dell'acqua attraverso il guscio e il filtro interno, costituito esso stesso da filamenti intrecciati che intercettano e bloccano le microfibre, indipendentemente dal movimento dell'acqua [141]. Il filtro va sostituito dopo un paio di lavaggi.

In **Figura I.7** sono riportate le illustrazioni dei sistemi sopra citati.

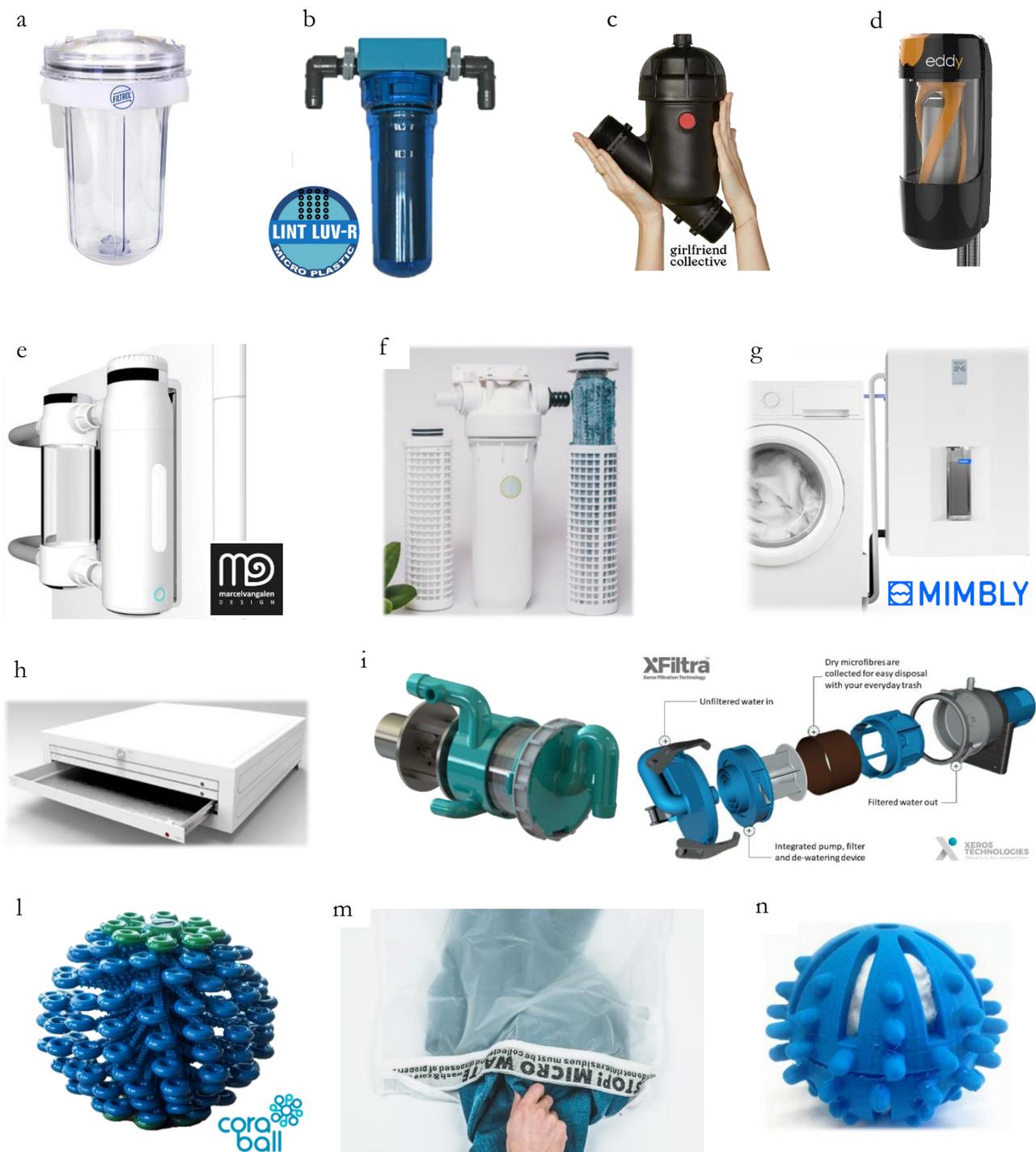


Figura I.7 - a) Filtrol; b) Lint LUV-R; c) Girlfriend; d) Eddy; e) Filtro IoT; f) PlanetCare; g) Mimbox; h) Fibio; i) XFiltra; l) Cora Ball; m) Guppyfriend; n) FibreFree

Vari studi indipendenti hanno testato alcuni di questi dispositivi per verificarne le percentuali di intercettazione e trattenimento delle microfibre.

McIlwraith *et al.* hanno confrontato il filtro Lint LUV-R Microplastic e il CoraBall [142]. Per il primo, è stata confermato che l'87% delle particelle sono state catturate con successo, mentre per il secondo la percentuale scende al 26%. Inoltre, il filtro Lint LUV-R sembra aver trattenuto le microfibre di lunghezza maggiore: le microfibre rilevate nell'effluente trattato con il filtro hanno infatti una lunghezza media di 0,4 mm, mentre quelle del campione di controllo, non trattato con

alcun sistema, sono lunghe in media 1,5 mm; meno legato alle dimensioni sembra essere l'effetto del CoraBall, la cui acqua contiene microfibre di 1,3 mm di lunghezza. Infine, si è osservata una certa difficoltà nella pulizia del CoraBall, in quanto richiede l'estrazione delle fibre dalle strette intercapedini presenti tra i bracci [142].

Napper *et al.* hanno invece confrontato un maggior numero di dispositivi: i filtri XFiltera, Lint LUV-R e quello di *PlanetCare*, il CoraBall, la *Guppyfriend* washing bag e un altro prototipo di sacchetto fornito dalla *Fourth Element* [143]. Il sistema più efficiente è risultato essere l'XFiltera, con il 78% di microfibre trattenute, probabilmente per le minori dimensioni delle maglie, di soli 60 μm , o per la presenza di un elemento attivo. La *Guppyfriend* washing bag, con una porosità di 50 μm , ha dimostrato un'efficienza del 54%, la CoraBall del 31%, dunque leggermente superiore al risultato ottenuto nello studio precedente [142]. In penultima posizione si trovano il filtro della *PlanetCare* e il Lint LUV-R, con un'efficienza del 29%. Con il prototipo della *Fourth Element*, infine, nonostante le ridotte dimensioni delle maglie, di soli 50 μm , si è rilevata un'efficienza del 21% [143]. La notevole differenza di risultati rispetto allo studio precedente [142] ottenuti per il Lint LUV-R potrebbe essere dovuta al diverso tipo di lavatrice impiegata per le prove: McIlwraith *et al.* hanno usato infatti una lavatrice con carico dall'alto e un tipo di tessuto particolarmente incline al rilascio, fattori che potrebbero aver contribuito a produrre un maggior numero di microfibre, che sono poi state più facilmente trattenute dal filtro [143].

In generale, la discordanza tra i risultati di questi studi e le percentuali riportate dai produttori dei dispositivi potrebbe anche essere dovuta alle diverse condizioni di prova impiegate.

Ad ogni modo, indipendentemente dalle prestazioni, tutti i dispositivi visti rappresentano una possibile soluzione adottabile nel breve termine per tentare di ridurre le emissioni di microplastiche nell'ambiente, in attesa dello sviluppo di nuove tecnologie da applicare su larga scala, a livello industriale e negli impianti di trattamento delle acque.

Tuttavia, essi presentano due principali difetti. In primo luogo, il loro utilizzo non è obbligatorio: a usarli sono persone che hanno già una certa conoscenza e consapevolezza delle problematiche ambientali in generale e nello specifico dell'inquinamento da microplastiche, informazioni che non sono sicuramente ancora note a tutti, nonostante la crescente sensibilizzazione anche da parte dei media. Un sondaggio condotto da Herweyers *et al.* su circa 400 persone ha infatti evidenziato come, pur essendo la maggior parte delle persone a conoscenza dell'inquinamento da plastica, soltanto il 37% di loro è consapevole dell'esistenza e del ruolo delle microfibre [134]. Inoltre, è necessaria una certa disponibilità economica per acquistare un accessorio di fatto non indispensabile: la maggior parte delle persone intervistate non vorrebbe spendere più di 50 euro per un sistema filtrante [134], un prezzo poco in linea con quelli dei dispositivi attualmente presenti sul mercato, considerando che i sistemi più sofisticati hanno costi che vanno dai 140 ai 185 euro, mentre si aggirano tra i 30 e i 40 euro solo quelli interni al cestello, come la Guppyfriend e la Cora Ball, di fatto meno efficienti. In secondo luogo, questi dispositivi non annullano totalmente il rischio di rilasciare le microfibre nell'ambiente: potendo entrare, nella maggior parte dei casi, in contatto diretto con le microfibre, l'utente rischia di effettuarne lo smaltimento nel modo sbagliato, immettendo le microfibre nell'ambiente acquatico, ad esempio lavando il filtro sotto l'acqua corrente, o disperdendole nell'atmosfera; inoltre, anche se lo smaltimento è avvenuto in modo corretto, raccogliendo le microfibre insieme ai rifiuti indifferenziati ma non essendo esse confinate in alcun modo, rimane il rischio di una dispersione accidentale nell'ambiente durante il trasporto agli impianti di trattamento nonché durante il trattamento stesso.

Occupandosi soltanto della filtrazione, i dispositivi finora visti non consentono di rimuovere le microfibre dall'ambiente in modo definitivo: anche quando lo smaltimento avviene nel modo corretto, il trattamento dei rifiuti può prevedere l'interramento in discarica, che non esclude la possibilità che le microplastiche vengano lavate via dalle precipitazioni e trasportate nuovamente nei fiumi e nei terreni.

Il progetto PETexe [144], avviato da un gruppo studentesco dell'Università di Exeter, si è posto proprio l'obiettivo di filtrare le microfibre e degradarle attraverso processi biologici, grazie all'uso di enzimi integrati nel sistema di filtrazione della lavatrice. Tuttavia, l'attività enzimatica è selettiva, in quanto gli enzimi selezionati – PETase e MHETase – non degradano qualsiasi tipo di plastica indistintamente ma soltanto il PET. Dunque, questo sistema non permette di rimuovere tutte le microfibre prodotte, anche se il PET è il materiale più frequentemente usato per la realizzazione dei tessuti.

I. 6 Scopo del lavoro

Il presente lavoro di Tesi ha come obiettivo lo studio di un nuovo sistema di aggregazione per lo smaltimento delle microfibre prodotte durante il lavaggio degli indumenti in lavatrice, che risolva quelli che sono i difetti dei dispositivi attualmente esistenti. Il sistema presentato è quindi pensato per essere integrato nelle lavatrici, con l'obiettivo di intercettare ogni tipo di microfibra prodotta e presentarle all'utente in una forma "compattata", in modo da impedirne l'errato smaltimento nelle acque di scarico o la dispersione involontaria nell'ambiente.

In particolare, si rivolge l'attenzione non tanto alla filtrazione delle microfibre, quanto all'aggregazione delle microfibre filtrate e all'implementazione del sistema all'interno dell'elettrodomestico. Questa scelta è dettata dal fatto che i meccanismi di filtrazione sono ormai ben noti e sistemi filtranti di vario tipo sono già presenti sul mercato, anche con questa specifica applicazione, come discusso nell'analisi dello Stato dell'arte. Inoltre, il metodo di aggregazione presentato può essere sviluppato in maniera indipendente dal dispositivo deputato alla filtrazione delle microfibre, col quale può essere unito a posteriori.

II. Nozioni generali

Come discusso nella sezione I. 5, numerosi sono i dispositivi già esistenti in commercio per la filtrazione delle microfibre rilasciate dalle lavatrici domestiche, ma la maggior parte di essi non consente di smaltirle in una forma che ne impedisca la dispersione, volontaria o accidentale, nell'ambiente e dunque non risolve completamente il problema dell'inquinamento da parte di tali microfibre. Con questo scopo, si sono vagliate diverse modalità di aggregazione – di cui viene fornita una panoramica nel seguito – per trovare quella più adatta a tale applicazione. Tuttavia, le caratteristiche dei tessuti non consentono di sfruttare proprietà fisiche o chimiche, quali la temperatura o il pH, per indurre l'agglomerazione: i tessuti sono infatti costituiti da diversi tipi di polimeri, con caratteristiche chimiche differenti, ma tutti inerti e con una densità simile a quella dell'acqua, che non permette quindi di sfruttare nemmeno la gravità per indurre la separazione delle microfibre. Pertanto, si è deciso di rivolgere l'attenzione a fenomeni di agglomerazione chimica, che permettessero di compattare le microfibre in un solo elemento, indipendentemente dalle loro caratteristiche fisico-chimiche, tramite l'aggiunta dei reagenti chimici direttamente nella lavatrice, similmente a quanto si fa con i detersivi necessari per il lavaggio.

II.1 Metodi di rimozione delle microplastiche dagli ambienti acquatici

I metodi ad oggi indagati per la rimozione delle microplastiche dagli ambienti acquatici sono di vario tipo e comprendono processi fisici, chimici e biologici.

In generale, i processi biologici prevedono l'utilizzo di microrganismi in grado di degradare o digerire i materiali plastici che sono alla base della maggior parte dei rifiuti marini.

Uno dei principali metodi fisici per la rimozione delle microplastiche è la filtrazione. In questo ambito, sono oggetto di studio l'utilizzo delle membrane e le tecnologie più avanzate impiegate negli impianti di trattamento delle acque reflue. Più efficienti delle membrane dinamiche si sono rivelati i bioreattori a membrana, i quali, unendo i vantaggi delle membrane porose a quelli dei processi biologici, raggiungono efficienze di rimozione superiori al 99,9%, dunque maggiori rispetto ai trattamenti tradizionali dei fanghi [145]. Ad ogni modo, la combinazione di diverse tecnologie in un processo multistep sembra essere comunque sempre più efficiente dell'utilizzo di un singolo metodo.

Un altro peculiare metodo fisico, studiato da Akiyama *et al.* con risultati promettenti [146], è quello basato sull'impiego di onde acustiche in microcanali per indurre la separazione delle microplastiche dalla fase acquosa. La sospensione di microplastiche è introdotta in un microcanale tripartito e la forza acustoforetica generata dalle onde sonore favorisce la concentrazione delle microplastiche nel canale centrale, separandole così dalla maggior parte dell'acqua, come illustrato in **Figura II.1**.

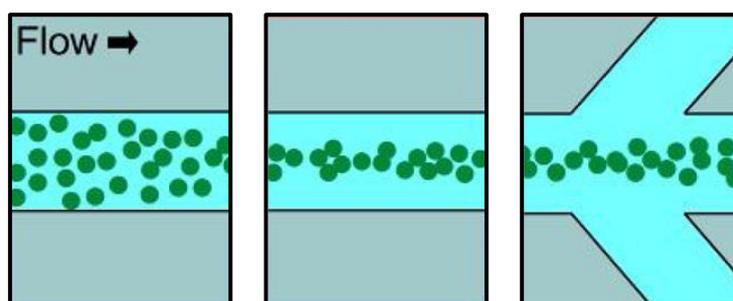
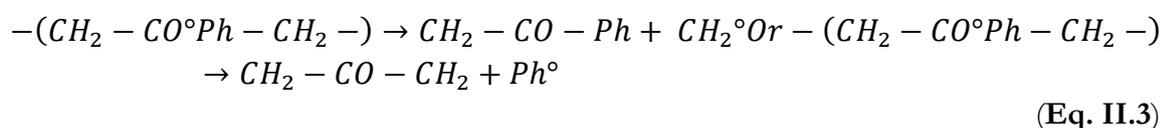
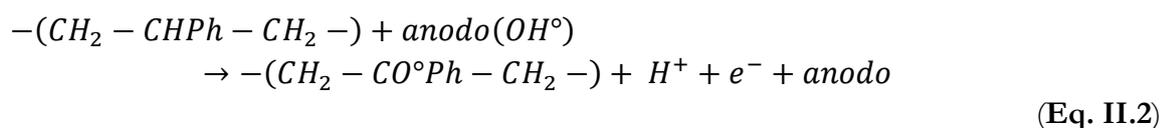
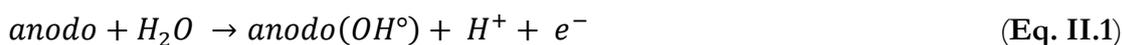


Figura II.1 tratta da [146] con modifiche - *rappresentazione schematica della concentrazione acustica delle microplastiche*

Sulla base di studi teorici, questo metodo dovrebbe essere in grado di concentrare le particelle di diametro circa pari a 5 μm , sia quelle di forma sferica sia quelle filamentose. Inoltre, a differenza degli altri metodi descritti, questo è stato pensato nello specifico per rimuovere le microfibre sintetiche in uscita dalle lavatrici, dal momento che l'applicazione sulle considerevoli portate degli impianti di trattamento risulterebbe difficile. Per un'applicazione pratica, infatti, è opportuno prevedere la combinazione in serie e in parallelo di un elevato numero di elementi tra i quali ripartire la portata da trattare, anche nel caso di portate più contenute come sono quelle delle lavatrici domestiche. Ad ogni modo, l'applicazione delle onde acustiche nei microcanali costituirebbe soltanto il primo di almeno due stadi di trattamento dal momento che consente di fatto soltanto di aumentare la concentrazione delle microplastiche nella sospensione, ma non di separarle completamente dall'acqua.

Più vari sono invece i metodi chimici di rimozione delle microplastiche dagli ambienti acquatici, che puntano a favorire l'unione di tali particelle in aggregati di maggiori dimensioni, più facilmente rimovibili tramite le consuete tecniche di filtrazione, o, al contrario, ambiscono a rompere le catene polimeriche nei loro composti costituenti [145]. In particolare, il processo più comune per la degradazione dei polimeri è quello della foto-ossidazione, che consiste nell'ossidazione delle molecole in presenza di luce e aria, similmente a quanto succede ai detriti plastici, che, abbandonati nell'ambiente, si degradano proprio per l'esposizione a questi fattori. La foto-ossidazione, dunque, non risolve completamente il problema, in quanto genera inquinanti organici secondari [145].

Per risolvere questo inconveniente, è stata recentemente testata un'altra tecnica di ossidazione, già impiegata per la rimozione di altri tipi di inquinanti, che sfrutta l'elettrochimica per degradare completamente le microplastiche ad acqua ed anidride carbonica [147]. Questo processo prevede la generazione *in-situ*, attraverso opportune reazioni elettrochimiche, dei radicali ossidanti, in particolare il gruppo idrossilico $\bullet\text{OH}$, che sono in grado di rompere i legami polimerici delle microplastiche, degradandole. Fondamentali per l'efficacia del processo sono risultate la scelta del materiale anodico ma anche quella dell'elettrolita, aggiunto nella soluzione per migliorare la conducibilità elettrica: impiegando Na_2SO_4 come elettrolita, gli ioni prodotti dalla sua dissociazione fungono da mediatori nel processo dell'ossidazione elettrochimica indiretta, che si va ad aggiungere all'ossidazione anodica diretta accelerando così la degradazione delle microplastiche e aumentandone l'efficienza. La reazione sembra essere basata su un meccanismo a due stadi, ancora non del tutto compreso: nel primo stadio, sulla superficie dell'anodo si generano i radicali idrossilici dall'acqua (**Eq. II.1**), che hanno un'elevata tendenza a reagire e avviare la degradazione del polimero rompendo i legami carbonio-idrogeno, con la conseguente formazione di legami carbonio-ossigeno (**Eq. II.2**). Nel secondo stadio, le catene polimeriche sono degradate tramite la rottura dei legami carbonio-carbonio o di quelli tra un carbonio e un gruppo fenolico *Ph* (**Eq. II.3**).



Il processo, applicato su dispersioni di polistirene in acqua distillata preparate *ad hoc*, deve ora essere testato su matrici acquose reali, più complesse, come le acque di scarico e in particolare quelle uscenti dalle lavatrici.

Per quanto riguarda invece l'aggregazione delle microplastiche, diverse sono le tecniche utilizzabili, ma nella maggior parte dei casi è necessario aggiungere alla sospensione acquosa contenente le microplastiche delle apposite sostanze coagulanti, che favoriscano la formazione degli aggregati. Dunque, i diversi metodi si differenziano per la natura dei coagulanti e per la tecnica di filtrazione impiegati.

Ariza-Tarazona *et al.* hanno recentemente studiato la rimozione di microplastiche in polietilene tramite l'utilizzo di sali di ferro e di alluminio come coagulanti e hanno osservato non solo migliori prestazioni con il sale di alluminio rispetto a quello di ferro, ma anche una maggiore efficienza di rimozione delle microplastiche più piccole con l'ulteriore aggiunta di poliacrilammide, noto agente coagulante [145]. Questo trattamento consente di separare le microplastiche, che sono state intrappolate all'interno dei nuovi agglomerati, tramite un processo di ultrafiltrazione e ben si presta quindi per essere applicato negli impianti di trattamento delle acque reflue, dove coagulazione, sedimentazione e filtrazione sono già ampiamente utilizzate, se pur con altri scopi.

Una variante di questo metodo è rappresentata dall'elettrocoagulazione, che si è rivelata una tecnica resistente ed ambientalmente compatibile grazie ad una ridotta produzione di fanghi e ad una buona efficienza energetica [145]. In questo caso, gli stessi composti coagulanti sono prodotti dalla reazione degli ioni metallici rilasciati da elettrodi sacrificali. I coagulanti così prodotti rompono i colloidali e stabilizzano le cariche superficiali delle microparticelle sospese, favorendo il loro avvicinamento e la loro unione grazie alla formazione di legami tramite forze di Van der Waals. Intanto, i coagulanti formano una patina in superficie che intrappola le microparticelle sospese.

Basata su un principio differente è invece la *magnetic seeded filtration*, che sfrutta l'introduzione di sostanze magnetiche per agevolare la rimozione delle microplastiche: il primo step consiste nella dispersione di particelle magnetiche all'interno della sospensione, le quali si aggregano con le microplastiche formando dei nuovi etero-agglomerati; a questo punto, sfruttando le proprietà magnetiche di queste particelle introdotte, è possibile separare le microplastiche dalla fase continua acquosa tramite una separazione appunto magnetica [148]. Questo metodo ha un'efficienza elevata, superiore al 95%, che dipende in particolare dal pH del sistema e dalla carica superficiale delle particelle; risulta anche economicamente efficiente, grazie alla scelta dei composti più adatti e all'utilizzo di magneti permanenti. Inoltre, la scelta di particelle magnetiche diverse consente di eliminare la dipendenza del processo dalle dimensioni delle microplastiche da rimuovere [148].

Su questo principio si basa l'innovativo metodo sviluppato dal giovane Fion Ferreira, meritevole, per questa invenzione, del prestigioso premio della *Google Science Fair* nel 2019. Si tratta di un metodo non pericoloso né nocivo, che prevede l'utilizzo di polvere di magnetite e olio vegetale per separare le microfibre dall'acqua: una volta introdotto l'olio nella sospensione contenente le microplastiche, esse migrano nella fase oleosa e la successiva aggiunta in essa della polvere di magnetite consente di ottenere un composto ferrofluido separabile dall'acqua utilizzando opportune forze magnetiche [149, 150]. Questo processo, se pure difficilmente applicabile in piccoli ambienti come quelli degli elettrodomestici, ben si presta ad essere impiegato negli impianti di trattamento delle acque e negli impianti di filtrazione dell'acqua. Per questo tipo di applicazioni, un prototipo è già in fase di sviluppo ed è attualmente in grado di raggiungere efficienze superiori all'85%, in particolare per la rimozione delle microfibre rilasciate dagli indumenti, mentre più difficile risulta la rimozione di microplastiche in propilene [149, 150].

Interessante è poi il risultato ottenuto da Herbort *et al.* [151, 152], i quali hanno proposto un nuovo approccio per la rimozione delle microplastiche dai sistemi acquatici, sfruttando l'agglomerazione indotta dai processi sol-gel, che formano delle particelle di maggiori dimensioni, più facilmente intercettabili dai sistemi di filtrazione esistenti. Le reazioni sol-gel riguardano un'ampia varietà di reagenti e consistono in generale di due step, l'idrolisi e la condensazione, che portano alla formazione di un sistema strutturato. In particolare, Herbort *et al.* hanno studiato l'agglomerazione indotta da silani organici, che, grazie alle forze intermolecolari di Van der Waals, hanno mostrato un'elevata affinità sia con le microplastiche inerti sia con l'acqua, favorendo così l'inclusione delle microplastiche disperse all'interno delle strutture derivanti dalla reazione sol-gel [152]. Inoltre, il sistema può essere adattato alla specifica applicazione attraverso la selezione dei gruppi funzionali presenti all'interno dell'unità organica, a seconda della loro affinità con le varie tipologie di polimeri [152]. I silani organici, o organo-silani, sono composti ibridi ottenuti da silani inorganici – molecole a base di atomi di silicio con formula generale $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ – e idrocarburi organici. Nei loro studi, Herbort *et al.* hanno impiegato miscele di silice e alchil-tricloro-silani, che non costituiscono un pericolo per l'ambiente né compromettono i processi di filtrazione a membrana, a differenza delle silici tradizionali, o silossani, essendo chimicamente e biologicamente inerti [151]. Questi composti hanno un'elevata reattività con l'acqua che porta alla formazione di silanoli e al rilascio di acido cloridrico. La presenza di tre atomi di cloro in ogni molecola favorisce la formazione della struttura tridimensionale, all'interno della quale rimangono inglobate le microplastiche. In particolare, i composti migliori sono risultati essere quelli a catena media, da tre a cinque atomi di silicio, poiché quelli a catena più lunga, con oltre otto atomi, sono soggetti ad una gelificazione istantanea che impedisce la fissazione completa delle microplastiche disperse [151]. Gli agglomerati così formati possono essere rimossi facilmente dall'acqua tramite le tradizionali tecniche di filtrazione.

Questo sistema è stato studiato per essere implementato negli impianti di trattamento delle acque reflue ma anche in quelli di desalinizzazione dell'acqua di mare e di produzione di sale marino [152]. I test sono stati effettuati dapprima sulla scala di laboratorio, con sistemi ad elevata concentrazione, e successivamente su scala tecnica, in sistemi ad alta diluizione e con processi discontinui [151].

Molte delle tecniche presentate sono ancora agli stadi iniziali del loro sviluppo, essendo state testate solo su scala di laboratorio; inoltre sono per lo più pensate per essere applicate negli impianti di trattamento o depurazione delle acque e risulterebbe complesso adattarele ad un ambiente ristretto quale quello di una lavatrice domestica. D'altra parte, esiguo è ancora il numero degli studi che si occupa di trovare una soluzione più efficace per fermare le microfibre direttamente alla fonte.

II. 2 Scelta del metodo

Per queste ragioni, è stato necessario cercare lo spunto altrove. L'ispirazione è quindi arrivata dai processi di gelificazione applicati in ambito alimentare, in particolare dalla cosiddetta sferificazione, processo diffuso nella cucina molecolare per trasformare un liquido in un "finto caviale", in quanto impiegano evidentemente sostanze non tossiche né pericolose, per l'uomo o per l'ambiente. Si è pensato di utilizzare queste sostanze per agglomerare le microplastiche, precedentemente filtrate da un apposito filtro integrato all'interno della lavatrice: una volta raggiunta la saturazione, il filtro viene pulito con un getto d'acqua, che concentra le microplastiche, raccolte nel corso di diversi lavaggi, in un volume d'acqua ridotto; in esso si introducono quindi gli opportuni reagenti, per indurre l'agglomerazione delle microplastiche e agevolarne lo smaltimento.

II. 3 Processo sol-gel

Il processo di gelificazione è di fatto un processo sol-gel che interessa gli idrocolloidi.

In ambito scientifico, si parla di *sol-gel* per indicare un'ampia varietà di processi nei quali avviene la transizione dallo stato di *sol* a quello di *gel* [153]. Attualmente, non esiste una definizione univoca di *sol* e *gel*, pertanto anche la classificazione dei processi in tale categoria è controversa. La difficoltà nel trovare una definizione esatta è legata alla natura intrinseca della transizione sol-gel, che non è un processo termodinamico; pertanto, non è possibile individuare dei valori delle proprietà termodinamiche – pressione, volume, temperatura – ai quali tale transizione avviene [153].

La definizione più generale di *sol* è quella fornita dalla *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), secondo cui un *sol* è «un sistema fluido colloidale con due o più componenti», dove con “colloidale” si indica un sistema tale per cui «le molecole o particelle polimolecolari disperse in un mezzo hanno, almeno in una direzione, una dimensione compresa tra 1 nm e 1 μm» [153, 154]. Da questa definizione, appare chiaro che, per essere definito *sol*, un sistema deve avere almeno due componenti, di cui uno fluido e l'altro di dimensioni inferiori a 1 μm: quest'ultimo viene quindi identificato non tanto in base alla sua natura, quanto piuttosto in base alla sua dimensione; dunque il termine *sol*, secondo questa definizione, include una grande varietà di sistemi differenti, ulteriormente amplificata anche dalla natura del mezzo fluido, che può essere liquido o aeriforme [154]. Per restringere, almeno in parte, la pertinenza di questa classificazione, si usa più frequentemente un'altra definizione, secondo la quale un *sol* è un colloide, ossia un aggregato di particelle molto piccole disperse in un mezzo continuo, in cui le particelle sono solide e il mezzo di dispersione è fluido [153, 154].

Il *gel* è invece definito, in modo ugualmente generale, come un sistema a due componenti di natura semi-solido, ricco in liquido [153, 154]. Esso consiste in realtà di una struttura reticolata solida, continua, porosa e tridimensionale, che circonda e supporta una fase liquida.

Il processo *sol-gel* è dunque caratterizzato dalla formazione di una struttura semi-solido a partire da una soluzione attraverso un progressivo cambiamento del precursore liquido in *sol* e poi in *gel*, e infine, nella maggior parte dei casi, in una struttura asciutta grazie alla rimozione del liquido residuo [154]. La formazione del *gel* è quindi il risultato di un processo graduale continuo in cui è possibile individuare diversi stadi: il primo stadio consiste nella reazione di idrolisi, che porta alla formazione del *sol* dal precursore; il secondo stadio riguarda invece la reazione di condensazione, che trasforma il *sol* in *gel*; accanto a queste reazioni, si ha la progressiva conversione dei siti reattivi in legami a ponte [154]. Nella maggior parte dei sistemi *sol-gel*, la formazione del *gel* – nota come gelazione, gelatinizzazione o gelificazione – è dovuta alla costituzione di legami di vario tipo tra le particelle del *sol* [155]. Se tali legami sono di tipo covalente, più forte, si ottengono *gel* cosiddetti *chimici* e la reazione è irreversibile; se invece i legami sono più deboli, di tipo a idrogeno o di Van der Waals, il processo è reversibile e il *gel* è detto *fisico* [154].

Una volta formato, il *gel* può essere sottoposto a ulteriori trattamenti che consentono di ottenere altri composti, riportati in **Figura II.2**; anche in questo caso le definizioni risultano poco chiare: si parla di *xerogel* per indicare il materiale ottenuto dall'essiccamento di un gel con il conseguente restringimento incontrollato; se invece il solvente è rimosso in condizioni ipercritiche, in modo da evitare il restringimento, si parla di *aerogel* [153, 154, 155, 156].

Questi composti risultano caratterizzati da un'elevata porosità e un'enorme area superficiale.

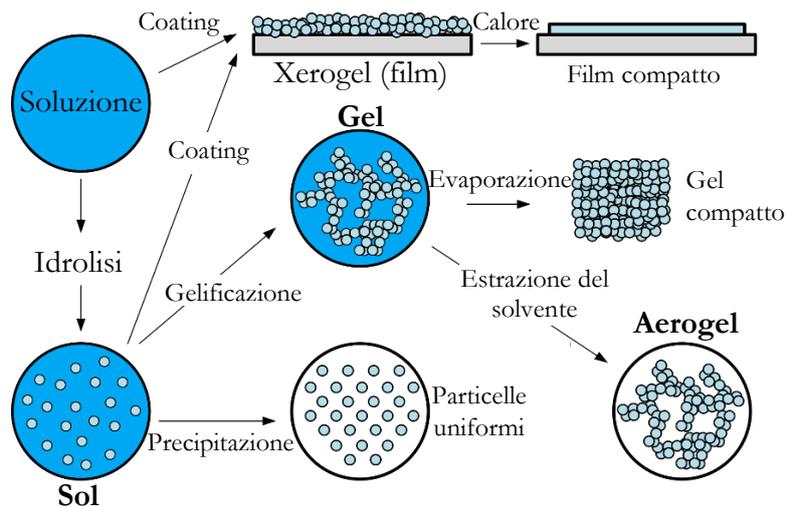


Figura II.2 tratta da [157] con modifiche - *schema generale di un processo sol-gel*

Ulteriori sottospecie possono inoltre essere individuate a seconda delle caratteristiche strutturali e delle proprietà delle molecole polimeriche coinvolte. Gli *organogel* sono solidi non cristallini, non vetrosi, termoreversibili, composti da una fase liquida organica – un solvente, un olio minerale o un olio vegetale – intrappolata in una rete strutturante [156].

Gli *idrogel* sono costituiti da catene polimeriche insolubili in acqua e talvolta si possono trovare sotto forma di gel colloidali, nei quali l'acqua è il mezzo disperdente della fase colloidale. Questi polimeri, naturali o sintetici, sono caratterizzati da una notevole capacità assorbente, essendo in grado di contenere oltre il 99% di acqua, che conferisce loro un'elevata flessibilità [156]. Alcuni di essi, inoltre, sono sensibili alle condizioni ambientali: hanno cioè la capacità di percepire cambiamenti, ad esempio di pH o temperatura, e in risposta a tali cambiamenti rilasciano il loro contenuto; per questa ragione, sono spesso impiegati per il rilascio controllato di farmaci e sostanze nutritive. Appartengono a questa categoria sostanze quali l'agarosio e la metilcellulosa.

Vi sono poi altre tipologie di gel, con caratteristiche fisiche differenti.

I gel deboli sono tipici di alcuni polisaccaridi, per lo più di origine naturale, che mostrano proprietà intermedie tra soluzioni polisaccaridiche e gel veri e propri: sotto scarsa deformazione si comportano come gel elastici, mentre a deformazione sufficientemente ampia o alte velocità di taglio si rompono irreversibilmente. Appartengono a questa categoria la gomma di xantano e di gellano [156].

I gel cosiddetti fluidi si formano invece quando una dispersione di idrocolloidi calda viene lasciata raffreddare in condizioni di riposo. La dispersione si separa in micro-particelle ricche di polimeri e regioni povere di polimeri, che vanno a formare gli spazi interstiziali tra le particelle. La reologia di questi sistemi deriva dalle interazioni intermolecolari tra le particelle [156].

Inoltre, i differenti tipi di gel hanno sensibilità diversa alla temperatura: i gel termo-reversibili si sciolgono con il calore e gelificano raffreddandosi, mentre i gel termo-irreversibili non si sciolgono più una volta formati [156]. Appartengono alla prima categoria sostanze quali agar, carragenine, gellano e gelatina, mentre gli alginati rientrano nella seconda.

In alcuni casi, può rivelarsi conveniente impiegare diverse sostanze per la formazione di un gel, definito appunto gel multicomponente, sfruttando i vantaggi di ciascun colloide e risolvendo alcune loro limitazioni [156]. In questi gel, i polimeri sono tenuti insieme da forti interazioni intermolecolari e le caratteristiche possono essere anche molto differenti da quelle dei gel dei singoli colloidali costituenti [156].

Come la maggior parte delle soluzioni polimeriche, i gel hanno proprietà viscoelastiche, cioè sia elastiche sia viscosi [158]. I solidi, detti appunto elastici, si deformano istantaneamente sotto l'applicazione di una forza esterna e assumono la loro forma originaria una volta che tale forza viene rimossa. Al contrario, la deformazione dei fluidi viscosi aumenta nel tempo durante l'applicazione di una forza e, dopo la sua rimozione, tali fluidi non si deformano ulteriormente ma mantengono la deformazione subita. Un materiale viscoelastico si deforma sotto l'azione di una forza esterna e la sua deformazione aumenta con il tempo; quando la forza è rimossa, solo una parte della deformazione è recuperata istantaneamente; un ulteriore recupero si ha con il passare del tempo, ma mai in modo completo.

II. 4 Idrocolloidi e ficocolloidi

I gel trovano ampia diffusione in campo alimentare, dove sono spesso intenzionalmente aggiunti per controllare le proprietà funzionali degli alimenti, in particolare la reologia e la fissazione dell'acqua, ma anche per stabilizzare le emulsioni, prevenire la ricristallizzazione dell'acqua e migliorare le proprietà organolettiche [159]. Di interesse crescente è inoltre l'utilizzo di tali sostanze per la formazione di particelle di gel per l'incapsulazione e il controllo della texture di alimenti, farmaci e prodotti cosmetici [159].

Tra gli agenti gelificanti più usati vi sono gomme naturali, proteine, amidi, pectine e agar-agar, genericamente classificati come polisaccaridi e proteine. Molti polisaccaridi gelificanti si trovano in natura come etero-polisaccaridi e idrocolloidi [156]. Gli idrocolloidi sono una particolare tipologia di colloidali e sono costituiti da polimeri idrofilici contenenti generalmente molti gruppi idrossilici; tali sostanze possono avere origine vegetale, animale, microbica o sintetica.

Con gli idrocolloidi, la formazione della struttura gelatinosa avviene grazie alle catene polimeriche, che si attorcigliano e formano dapprima legami intramolecolari nelle cosiddette "zone di giunzione", le quali fungono da base per il successivo sviluppo della caratteristica struttura tridimensionale attraverso la formazione di legami incrociati – fenomeno noto come *cross-linking*, o reticolazione [159]. Si possono distinguere tre principali meccanismi di gelificazione degli idrocolloidi: gelificazione ionotropica, a freddo e a caldo.

La gelificazione ionotropica avviene attraverso la formazione dei legami incrociati tra le catene dell'idrocolloide e gli ioni presenti nella soluzione [159]. In assenza degli ioni specifici per ciascun idrocolloide alla concentrazione opportuna, l'idrocolloide ha generalmente proprietà inferiori. La gelificazione ionotropica è tipica di alginati, carragenine e pectina.

Introducendo la soluzione di idrocolloide in una soluzione ionica, la gelificazione ionotropica avviene attraverso la diffusione degli ioni all'interno della soluzione idrocolloidale [159]. Questa tecnica ha però uno svantaggio perché causa spesso una gelificazione disomogenea, per via del meccanismo di diffusione: in questo modo, infatti, la gelificazione superficiale avviene prima di quella interna, che può essere inibita, portando alla formazione di particelle di gel con una superficie esterna più soda e un interno più morbido [159]. La gelificazione cosiddetta interna elimina lo svantaggio della gelificazione tramite diffusione perché prevede che gli ioni vengano dispersi prima della loro attivazione [159]. Questo implica spesso l'introduzione di una forma inattiva dello ione, che è successivamente attivato da un cambiamento, ad esempio, nel pH, dopo che la sua dispersione è completa, innescando così la reticolazione dell'idrocolloide. Questo metodo è particolarmente utile per i sistemi alginati, che gelificano rapidamente.

Con la gelificazione a freddo, invece, la struttura finale del gel si forma dalla soluzione idrocolloidale, quando questa si raffredda a partire da temperature elevate [159].

La soluzione è formata inizialmente sciogliendo l'idrocolloide in polvere nell'acqua ad alta temperatura, o addirittura in acqua bollente, per poi essere portata a temperatura ambiente. Durante il raffreddamento si ha la formazione di eliche intermolecolari entalpicamente stabilizzate, e quindi della struttura tridimensionale, a partire da segmenti di catene singole [159]. Appartengono a questa tipologia la gelatina e l'agar.

Al contrario, la gelificazione a caldo richiede l'applicazione di calore alla soluzione per favorire la formazione del gel; il riscaldamento comporta l'apertura o l'espansione delle strutture originali e il loro successivo riarrangiamento in un reticolo [159]. È la tecnica meno comune ed è solitamente usata solo quando è indispensabile negli alimenti. È tipica di sostanze quali metilcellulosa e amido.

In ogni caso, la gelificazione è un processo spontaneo, le cui condizioni di formazione dipendono prevalentemente dalle proprietà fisico-chimiche del sistema, quali temperatura, pressione, forza ionica, pH, presenza e tipologia di solvente, concentrazione dell'agente gelificante e grado di polimerizzazione [156].

La temperatura influenza la velocità complessiva della reazione, data dalla combinazione delle velocità delle reazioni di idrolisi e condensazione, in quanto determina quale delle due sia quella cinematicamente controllante. Anche l'aumento di pressione favorisce il procedere delle reazioni e comporta la dissociazione delle molecole d'acqua e la conseguente acidificazione del sistema [156]. I gel ottenuti in condizioni di pressione e temperatura maggiori sono molto diversi nell'aspetto e possiedono proprietà reologiche differenti da quelli ottenuti in condizioni operative normali.

La forza ionica del gel è influenzata dalla presenza di cationi, monovalenti o divalenti, che riducono le forze elettrostatiche repulsive naturalmente presenti tra le molecole favorendo la gelificazione [156]. La presenza di ioni nella soluzione è tipica della gelificazione ionotropica ed è particolarmente importante per i gel polisaccaridici, come alginati e carragenine.

Il pH gioca un ruolo importante nel processo di gelificazione in quanto la sua variazione modifica la carica netta delle molecole, alterando in questo modo le forze attrattive e repulsive tra le molecole ma anche quelle tra le molecole e il solvente, modificando cioè le proprietà idratanti del gel; inoltre, il cambiamento del pH modifica la solubilità dei sali eventualmente aggiunti [156].

La concentrazione dell'agente gelificante è di fondamentale importanza per il processo di gelificazione: la formazione del gel, infatti, può avvenire solo al di sopra di un valore minimo di concentrazione, detto concentrazione critica, specifico per ciascun idrocolloide. Inoltre, anche il grado di polimerizzazione è rilevante, soprattutto quando si utilizza una concentrazione vicina a quella critica: in questo caso, maggiore è la massa molare dell'idrocolloide, più veloce risulta il processo di gelificazione. A concentrazioni molto maggiori di quella critica, invece, l'effetto della massa molare diventa irrilevante [156].

Un'ulteriore distinzione può essere attuata all'interno degli idrocolloidi per distinguere i cosiddetti ficocolloidi, sostanze colloidali di origine naturale estratte dalle alghe marine. Le alghe marine sono infatti ampiamente usate per scopi alimentari o per la produzione di ficocolloidi e le loro peculiari proprietà funzionali derivano in buona parte proprio dai polisaccaridi presenti nelle loro pareti cellulari. Le proprietà dei ficocolloidi sono connesse alla natura e all'estensione dei legami intermolecolari, organizzati in gruppi ordinati a formare reti di gel idratati, ma anche alle loro interazioni, attraverso la formazione di legami con le spirali di polisaccaridi, che conferiscono le proprietà viscosive alla soluzione [160]. Le principali unità costituenti dei ficocolloidi sono i piranosio, molecole ad anello esa-atomico costituito da cinque atomi di carbonio e uno di ossigeno, che si trovano generalmente nella conformazione a sedia, più energeticamente favorevole [160].

La presenza di co-soluti, quali i sali, all'interno di una soluzione di ficocolloidi modifica l'abilità solvatante dell'acqua e sposta l'equilibrio, che passa dall'interazione polimero-solvente ad associazioni auto-polimeriche, portando alla formazione del gel o alla precipitazione. La perdita di mobilità delle macromolecole in seguito alla formazione del gel o alla precipitazione è compensata dalla formazione di legami non covalenti energeticamente favorevoli, i quali, pur essendo di per sé deboli e facili da rompere, hanno l'effetto complessivo di stabilizzare la mesostruttura [160]. Le conseguenze di queste associazioni sono alla base delle proprietà gelificanti dei ficocolloidi. L'organizzazione super-molecolare dei polisaccaridi, che dà origine alla tridimensionalità della rete del gel, è stabilizzata da zone di giunzione alternate a sequenze disordinate.

Nel caso di polisaccaridi anionici, quali alginati e carragenine, le dimensioni delle spirali dei polisaccaridi sono influenzate dalla forza ionica e la repulsione elettrostatica tra le catene, in mancanza di elettroliti, aumenta il loro volume [160].

II.4.1 Alginati e carragenine

Con il termine alginati si indicano in generale i sali e i derivati dell'acido alginico, ottenuti direttamente dall'alga bruna (*Phaeophyceae*). Si tratta di polimeri lineari non ramificati – la cui struttura è riportata in **Figura II.3** – contenenti residui di acido D-mannuronico e acido L-glucuronico in rapporto variabile a seconda della specie dell'alga da cui l'acido alginico è estratto [159].

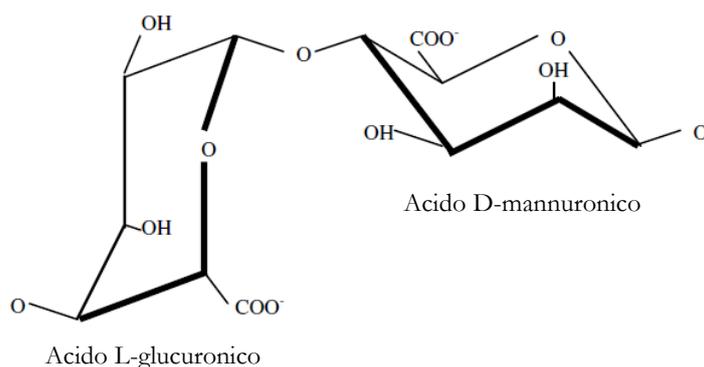


Figura II.3 tratta da [159] con modifiche - *formula di struttura dell'acido alginico*

Gli alginati si trovano in commercio come sali di sodio, potassio o ammonio e sono prodotti con diverse dimensioni, gradi di viscosità e livelli di calcio per fornire specifiche funzionalità. Il peso molecolare varia dai 60.000 ai 70.000 Da [159].

Gli alginati formano soluzioni molto viscosi e la viscosità dipende da concentrazione, peso molecolare, composizione, sequenza di polisaccaridi e forza ionica del solvente mentre è scarsamente influenzata dalla temperatura [160].

La gelificazione degli alginati avviene attraverso il meccanismo ionotropico ed è favorita dalla presenza di cationi divalenti. Ha una particolare affinità con gli ioni di metalli alcalini – magnesio, calcio, stronzio e bario, in ordine crescente – dovuta alla presenza dei blocchi di acido glucuronico e dipendente dalla composizione ionica del gel: i residui dell'acido glucuronico conferiscono una conformazione ripiegata che fornisce i siti di legame per i cationi [156, 160].

La cinetica della reazione è influenzata dalla temperatura e dalla concentrazione dei reagenti. La reazione è istantanea e porta alla formazione di forti zone di giunzione nel gel, ragion per cui è difficile ottenere un gel omogeneo [160].

Le carragenine sono costituite da una famiglia di strutture basate su un gruppo di galattani lineari con un contenuto di esteri solfati variabile tra il 15 e il 40% e legami glicosidici alternati; sono estratte dalle alghe rosse (*Rhodophyceae*), nelle quali garantiscono il mantenimento della struttura in quanto componenti principali delle pareti cellulari [159].

In commercio si trovano principalmente tre tipologie di carragenina, note come κ -kappa, ι -iota e λ -lambda, le cui strutture sono riportate in **Figura II.4**. In natura non si trovano pure e così anche quelle commerciali sono in realtà una miscela delle tre, con una tipologia predominante, o sono molecole ibride contenenti i componenti strutturali di più di una tipologia.

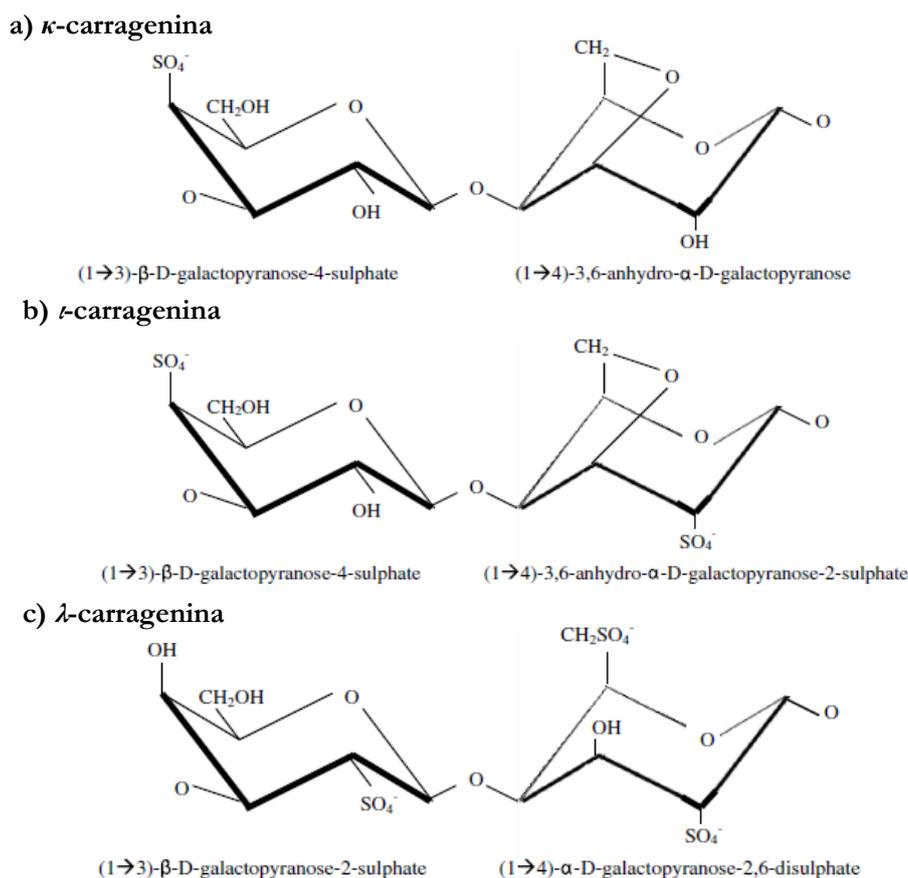


Figura II.4 tratta da [159] - formula di struttura di a) κ -carragenina, b) ι -carragenina, c) λ -carragenina

Come gli alginati, anche le carragenine gelificano attraverso il meccanismo ionotropico, in questo caso abbinato al meccanismo a freddo: la formazione del gel nelle carragenine *kappa* e *iota* prevede la formazione di doppie eliche intermolecolari durante il raffreddamento combinata con la gelificazione indotta dai cationi potassio e calcio, rispettivamente, che non solo agevolano la formazione dell'elica, ma supportano anche i legami aggreganti tra le eliche favorendo la formazione delle zone di giunzione [156, 159]. La transizione dalle spirali casuali alle doppie eliche avviene in modo cooperativo e si avvia a partire da un sito di iniziazione, per poi propagarsi lungo le catene [160]. Questa transizione dipende dal peso molecolare e dalla concentrazione degli agenti gelificanti ed è influenzata cineticamente dal contenuto di sali e dalla temperatura [160]. L'aggiunta di ulteriori ioni nel sistema gelificante aumenta la stabilità dell'elica e promuove la sua aggregazione.

Per la κ -carragenina si possono usare diversi tipi di cationi:

- Monovalenti non specifici; Li^+ , Na^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
- Divalenti; Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}
- Monovalenti specifici; K^+ , NH_4^+ , Cs^+

I cationi monovalenti specifici si legano all'elica della carragenina in base alla loro dimensione ionica: gli ioni più piccoli (Li^+ , Na^+) e quelli più grandi ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) sono quindi esclusi [159].

Le κ -carragenine formano tipicamente gel rigidi e friabili. Le ι -carragenine mostrano una forte stabilizzazione dell'elica con gli ioni divalenti, come il calcio, e sono generalmente più morbide. Le λ -carragenine non gelificano ma sono usate come addensanti. I sali di sodio delle tre tipologie sono solubili in acqua fredda e non gelificano finché non si introduce nel sistema una quantità sufficiente di potassio (per la *kappa*) o calcio (per la *iota*).

II. 5 Formazione di capsule di gel idrocolloidali

Come già precedentemente accennato, una particolare applicazione di queste sostanze gelificanti è quella che le vede impiegate per l'incapsulazione e il controllo della texture di alimenti, farmaci e prodotti cosmetici [159]. Per questi scopi, sono state sviluppate diverse tecniche per la produzione di piccole particelle di gel idrocolloidali. L'obiettivo principale della maggior parte di questi metodi è indurre la rottura delle gocce durante il processo di gelificazione della fase polimerica. La concomitanza della formazione della goccia e della forza spingente per la gelificazione determina le caratteristiche della particella finale, in particolare dimensione e durezza. I vari metodi si possono ricondurre a due meccanismi principali: la formazione in fase continua e quella in fase dispersa [159]. Questi si differenziano per l'ordine in cui vengono effettuate le varie fasi del processo, riportate in **Figura II.5**; tali fasi sono di fatto le stesse per i due processi e possono portare a diverse proprietà delle particelle finali. Si parla di formazione in fase continua quando si forma in primo luogo il gel e successivamente lo si rompe in pezzi più piccoli; la formazione in fase dispersa prevede invece dapprima la formazione delle gocce e poi la loro gelificazione [159]. Si possono fare ulteriori distinzioni all'interno di queste due tipologie di processo a seconda della tecnica usata per la rottura del gel, nel caso di formazione in fase continua, o per la creazione delle gocce, nel caso di formazione in fase discontinua.

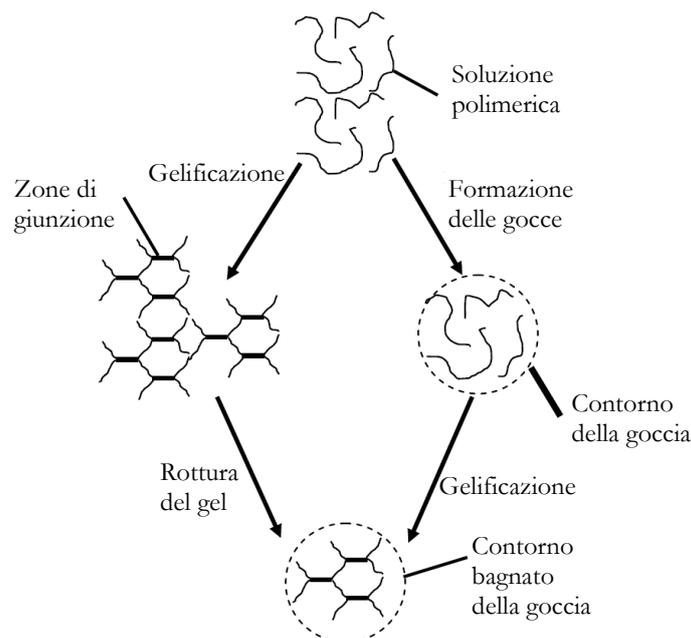


Figura II.5 tratta da [159] - *meccanismi di formazione delle particelle di gel*

Di particolare interesse in questo contesto è la formazione in fase dispersa; questa è adatta per i sistemi che subiscono gelificazione ionotropica, in cui la dispersione della soluzione idrocolloidale può avvenire prima dell'introduzione nella soluzione ionica che induce la gelificazione [159]. Tra queste tecniche rientrano l'estrusione, con alcune varianti, e la formazione di emulsioni. L'estrusione è una tecnica frequentemente usata per la formazione di particelle di gel. Su piccola scala, può prevedere l'impiego di una siringa per l'estrusione della soluzione idrocolloidale attraverso l'ago: in questo modo si formano delle piccole gocce di soluzione che gelificano in base alle condizioni della soluzione in cui vengono estruse. La dimensione delle gocce, e quindi delle particelle di gel che da esse si formano, dipendono dal diametro dell'ago, dalla portata della soluzione e dalla sua viscosità [159]. Questa tecnica può essere impiegata per indurre una rapida gelificazione degli idrocolloidi che non richiedono la presenza di ioni, ma appunto anche per estrarre le gocce in un bagno indurente contenente ioni specifici che promuovono la gelificazione della soluzione. Nel caso di gel ionotropico, la concentrazione della soluzione ionica nel bagno indurente influenza la dimensione finale delle particelle di gel [159].

Alcune varianti della tecnica di estrusione sono quelle che sfruttano le forze elettrostatiche, impiegando una siringa e una soluzione con cariche opposte, o gli ultrasuoni, per indurre la rottura della soluzione polimerica. La tecnica dell'emulsione utilizza invece mezzi diversi dall'acqua per indurre la formazione del gel. Infine, un possibile approccio alternativo è quello che prevede di ottenere le particelle di gel a partire da un intermedio asciutto precedentemente formato, per consentire una produzione su larga scala e ampliare così le possibili applicazioni di questi gel [159].

II. 6 Scelta dei reagenti

Sulla base dei risultati della ricerca bibliografica, si è deciso di sperimentare l'agglomerazione delle microplastiche con alginato di sodio e κ -carragenina, i quali gelificano con meccanismo ionotropico in presenza dei corrispettivi sali.

Nell'ambito della cucina molecolare, l'alginato di sodio è comunemente usato con il cloruro di calcio; sebbene molto efficace, questo sale mal si presta all'utilizzo quotidiano e soprattutto all'interno della lavatrice a causa della sua elevata corrosività, che rischia di compromettere la funzionalità e la qualità strutturale dell'elettrodomestico stesso e delle tubazioni. Inoltre, dato l'elevato impiego che se ne farebbe nel caso dell'effettiva implementazione del sistema nelle lavatrici, anche la concentrazione limite di emissione di tale sostanza nella rete fognaria andrebbe considerata. Si è resa pertanto necessaria la ricerca di un sale alternativo, non tossico né pericoloso, sufficientemente solubile in acqua, stabile in soluzione e ugualmente efficace nella promozione della gelificazione: il lattato di calcio è risultato il candidato migliore.

Si è poi deciso di testare anche la κ -carragenina come possibile reagente per diversi motivi: in primo luogo, perché è anch'esso già ampiamente usato in ambito industriale e alimentare, in particolare nella cucina molecolare; in secondo luogo, perché permette di ottenere delle strutture solide anche in assenza di ioni, per semplice raffreddamento. Inoltre, sono presenti in letteratura diversi casi in cui queste due sostanze sono impiegate insieme per la creazione di gel combinati, con diverse applicazioni, tra cui la sferificazione tramite precipitazione in un bagno di sali di calcio e potassio insieme.

La campagna sperimentale condotta, i cui metodi e risultati sono presentati nel capitolo successivo, è stata finalizzata allo studio dei gel, al fine di ottenere degli agglomerati solidi in cui confinare le microplastiche da smaltire.

III. Materiali e metodi

III.1 Materiali

Le sostanze chimiche utilizzate per le prove di agglomerazione sono alginato di sodio, κ -carragenina, cloruro di calcio, cloruro di potassio, lattato di calcio e lattato di potassio. Per la degradazione delle matrici organiche si sono impiegati acqua ossigenata, solfato ferroso e acido solforico. Tutte le sostanze sono state fornite da Sigma Aldrich.

Per verificare l'efficacia del metodo, si sono utilizzate microplastiche sferiche in poliestere di diametro compreso tra 180 e 250 μm , fornite da Ferraplast tramite Rold nel modello Dieblast TS. Inoltre, per questo scopo sono stati anche raccolti campioni di fibre prodotte durante il normale utilizzo delle asciugatrici in ambito domestico.

Infine, gli agglomerati contenenti le microplastiche o le microfibre sono stati osservati al microscopio, utilizzando un microscopio ottico Nikon Eclipse Ci-L con ingrandimento 10x.

III.2 Metodi

III.2.1 Analisi campioni

Parallelamente all'attività sperimentale principale, si è condotta l'analisi dei campioni di microfibre provenienti dalle asciugatrici domestiche con l'obiettivo di determinarne la composizione. L'analisi è stata effettuata tramite spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) con uno spettrofotometro ATR, Bruker TENSOR 27.

La spettrofotometria infrarossa è una tecnica di analisi che sfrutta l'assorbimento della radiazione infrarossa da parte delle molecole per identificarne la natura [161].

La regione infrarossa occupa una piccola porzione dello spettro della radiazione elettromagnetica, è delimitata da lunghezze d'onda comprese tra 2 e 50 μm e si trova tra la regione ultravioletta, più energetica, e quella della frequenza radio, meno energetica [161].

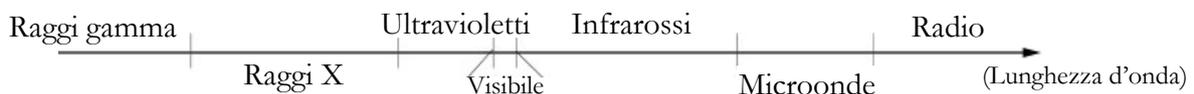


Figura III.1 tratta da [162] con modifiche – regioni dello spettro elettromagnetico

Di particolare interesse per le analisi spettroscopiche è in realtà solo una porzione della regione infrarossa, detta infrarossa vibrazionale e caratterizzata da numeri d'onda compresi tra 4000 e 625 cm^{-1} – ossia lunghezze d'onda tra 2,5 e 16 μm : in questa regione, la frequenza della radiazione corrisponde alle frequenze vibrazionali naturali dei legami delle molecole organiche [161]. I legami chimici, infatti, non sono entità fisse, ma sono soggetti a diversi tipi di vibrazioni. Queste vibrazioni, note come vibrazioni fondamentali, sono tutte riconducibili a due tipologie principali: le vibrazioni di *stretching* del legame chimico, che comportano la variazione della distanza interatomica, e quelle di *bending*, che implicano la deformazione dell'angolo di legame [161].

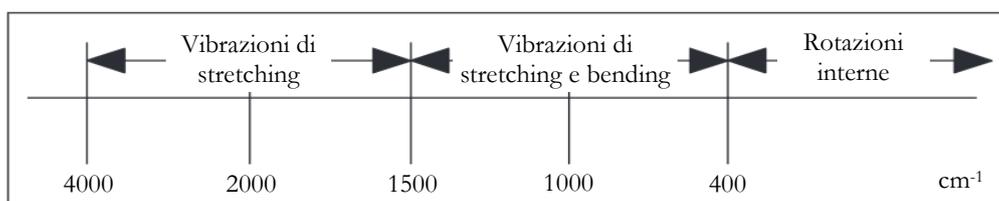


Figura III.2 tratta da [161] con modifiche – regioni delle vibrazioni fondamentali di stretching e bending

Ciascun legame chimico ha una frequenza vibrazionale caratteristica, che dipende dalla natura del legame, ossia dalla sua forza, e dall'ambiente chimico e che si traduce nell'assorbimento di una radiazione infrarossa con una specifica lunghezza d'onda [161]. In particolare, maggiore è la forza del legame, più alta è la sua frequenza vibrazionale e minore è la lunghezza d'onda associata: i legami singoli sono generalmente più deboli di quelli doppi o tripli e quindi vibrano a frequenze minori.

Alle vibrazioni fondamentali si aggiungono poi alcune vibrazioni non fondamentali dovute all'eccitazione a livelli energetici superiori. Queste vibrazioni non fondamentali hanno generalmente bande di assorbimento più deboli e sono posizionate nella regione dello spettro a bassa lunghezza d'onda, cioè alto numero d'onda [161].

Quando un composto organico è investito dalla radiazione infrarossa nel range vibrazionale, tutti i legami della molecola le cui vibrazioni sono accompagnate da un cambiamento del momento di dipolo assorbono la radiazione a frequenze accordate con le loro frequenze vibrazionali naturali [161]. Questo assorbimento si traduce quindi in un aumento dell'ampiezza del moto vibrazionale, che viene rilevato e registrato dallo strumento di analisi. Il risultato è il cosiddetto spettro infrarosso, che riporta l'assorbanza in funzione delle diverse lunghezze d'onda [161]. Lo spettro è costituito da una serie di bande, con diverse intensità e forme: l'intensità e la posizione di queste bande sono caratteristiche di ciascun tipo di legame o gruppo funzionale e sono pertanto due fattori fondamentali per l'identificazione delle caratteristiche strutturali del campione analizzato. Lo spettro infrarosso risulta diverso per ogni composto organico, una sorta di "impronta digitale" [161].

La spettroscopia infrarossa è alla base di diverse tecniche di analisi. Tra queste vi è la spettroscopia ATR, una delle tecniche di campionamento per contatto più usate, poiché è rapida, non distruttiva, non richiede alcuna preparazione del campione e consente di analizzare sostanze allo stato liquido e materiali fortemente assorbenti, come fibre, polveri e plastiche rigide [161, 163, 164]. Questa tecnica prevede l'impiego di un elemento di riflessione interna (IRE, *Internal Reflectance Element*) caratterizzato da un elevato indice di rifrazione e ottime proprietà di trasmissione della radiazione infrarossa, ossia un cristallo, e un elemento a basso indice di rifrazione, ossia il campione da analizzare [163]. Quando il cristallo è colpito dalla radiazione infrarossa con un particolare angolo di incidenza, essa viene totalmente riflessa al suo interno [161, 164]. La riflettanza interna genera un'onda cosiddetta evanescente, che si estende poco al di là superficie del cristallo. Se un materiale campione è posto in contatto diretto con il cristallo, l'onda evanescente lo penetra a breve profondità, viene in parte riflessa e in parte assorbita da esso, producendo lo spettro infrarosso [161, 164].

Le frazioni dell'onda elettromagnetica trasmessa, rifratta e riflessa dipendono dall'indice di rifrazione del materiale e dall'angolo di incidenza, come illustrato in **Figura III.3**.

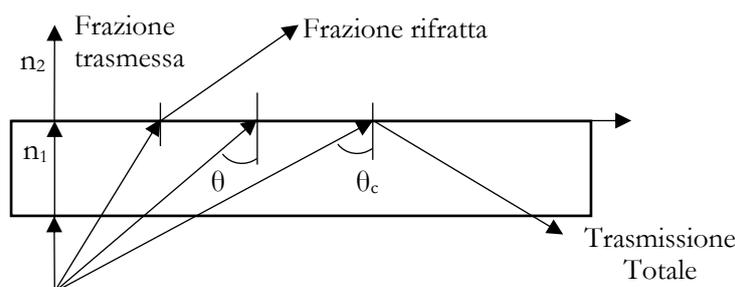


Figura III.3 tratta da [163] con modifiche - dipendenza di trasmissione, rifrazione e riflessione da indice di rifrazione e angolo di incidenza

Per avere riflettanza totale interna, l'angolo di incidenza deve quindi essere maggiore dell'angolo critico, che può essere espresso in funzione degli indici di rifrazione del campione, n_2 , e del cristallo, n_1 , come indicato dall'**Eq. III.1** [163].

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (\text{Eq. III.1})$$

L'intensità totale di assorbanza, A , può essere espressa in funzione dell'angolo di incidenza θ secondo l'**Eq. III.2**

$$A(\theta) = \int_0^{\infty} \alpha(z) e^{-z/d_p} dz \quad (\text{Eq. III.2})$$

dove z è la coordinata dello spessore all'interno del campione e $\alpha(z)$ il coefficiente di assorbanza del campione, che dipende dalla coordinata z .

L'ampiezza del campo elettrico dell'onda evanescente che penetra nel campione ha un andamento esponenziale, come mostrato in **Figura III.4**.

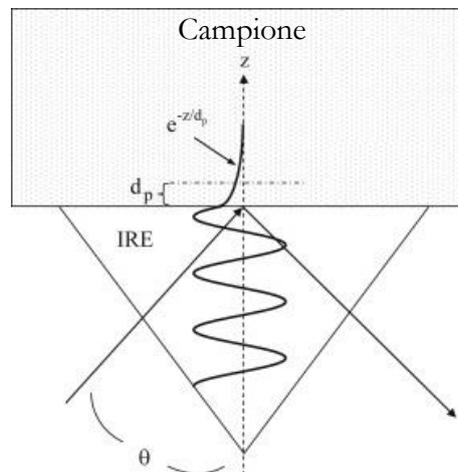


Figura III.4 tratta da [163] con modifiche - *schema di funzionamento della spettroscopia ATR*

La profondità di penetrazione dell'onda d_p è definita come la distanza dall'interfaccia tra IRE e campione a cui l'intensità dell'onda evanescente decade a $1/e$ (37%) del suo valore iniziale e può essere espressa come

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p (\sin^2 \theta - n_{sp}^2)^{1/2}} \quad (\text{Eq. III.3})$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione, θ l'angolo di incidenza, n_p l'indice di rifrazione del cristallo e $n_{sp} = n_2/n_1$ il rapporto tra gli indici di rifrazione del campione e del cristallo. Lo spessore di penetrazione è di circa 2-15 μm , dipende dalla lunghezza d'onda e aumenta con il diminuire del numero d'onda.

In generale, la tecnica ATR richiede un eccellente contatto tra il campione e il cristallo, pertanto è indicata per l'analisi di liquidi o solidi morbidi, facilmente deformabili.

I campioni sono stati in parte analizzati direttamente e in parte sottoposti a un trattamento per degradare la frazione organica, prima di essere analizzati. Per la degradazione della matrice organica eventualmente presente, si è seguita la procedura di ossidazione con acqua ossigenata indicata dal NOAA *Marine Debris Program* [165]. Si è quindi innanzi tutto preparata la soluzione di Fe(II) 0,05 M, tramite l'introduzione di 7,5 g di $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 500 mL di H_2O e l'aggiunta di 3 mL di H_2SO_4 .

A questo punto si è proceduto con la degradazione, introducendo nel becher contenente il campione da trattare 20 mL della soluzione di Fe(II) preparata e aggiungendo 20 mL di H₂O₂ al 30%. La reazione può procedere con una violenta ebollizione se supera i 75 °C, pertanto la procedura è stata condotta sotto cappa in sicurezza. Il becher è quindi stato posto su una piastra riscaldata con agitatore magnetico e la soluzione è stata riscaldata fino a 75 °C. Una volta raggiunta questa temperatura, si è osservata la formazione di bolle, indice della degradazione della materia organica. Si è atteso finché non si sono osservate più bolle e si sono quindi aggiunti nuovamente 20 mL di H₂O₂ al 30%. Si è proceduto in questo modo fino a quando non si è più rilevata la formazione di bolle: ciò significa che tutta la materia organica è stata degradata. A questo punto la soluzione è stata filtrata su filtro di carta per raccogliere la materia solida non organica residua.

L'attività sperimentale principale è stata invece dedicata allo sviluppo di un metodo di aggregazione delle microplastiche filtrate dalle lavatrici. Nella presente trattazione si distinguono tre principali fasi di tale attività con diversi scopi: in primo luogo, la determinazione di modalità e condizioni ottimali di dissoluzione dei reagenti in acqua; in secondo luogo, la determinazione della concentrazione ottimale dei reagenti per ottenere un livello di solidità soddisfacente; infine, la valutazione dell'efficienza di trattenimento delle microplastiche negli agglomerati ottenuti con le condizioni ottimali definite nelle fasi precedenti.

III.2.2 Prove di dissoluzione

Per la determinazione delle migliori modalità e condizioni di dissoluzione dei reagenti in acqua si sono adottate diverse tecniche: agitazione interna, agitazione orbitale e ultrasuoni (40 e 59 kHz). Per le prove di agitazione interna si è usato un agitatore magnetico con piastra riscaldante da laboratorio, Arex Digital Heating Magnetic Stirrer di VELP Scientifica. Per le prove di agitazione orbitale è stato invece usato un Environmental Orbital Shaker-Incubator 20-60 di Biosan. Infine, per le prove di agitazione tramite ultrasuoni si è impiegato un bagno a ultrasuoni FALC.

Si sono testate diverse condizioni di dissoluzione dell'alginato di sodio e della κ -carragenina in acqua, variando temperatura, tempo e velocità di agitazione, con le diverse tecniche impiegate. La temperatura è stata fatta variare tra i 30 e i 90 °C, un range di temperature compatibile con la capacità della lavatrice, essendo queste già impiegate per i normali programmi di lavaggio. L'agitazione è stata variata secondo necessità, incrementandola laddove si sono osservate difficoltà nella dissoluzione. Il tempo è stato considerato a posteriori, cioè valutando il tempo necessario per raggiungere la dissoluzione completa del ficocolloide nelle condizioni di temperatura e agitazione di volta in volta adottate; tuttavia, con la prospettiva di condurre il processo all'interno della lavatrice, si è ritenuto ragionevole un tempo di dissoluzione inferiore ai 15 minuti, in modo da garantire una durata complessiva tale da non intaccare le abitudini di bucato dell'utente. Per queste prove si sono impiegate quantità "campione", corrispondenti a 1 g di alginato di sodio in 100 ml di acqua distillata.

Tutte le prove, di questa fase e delle successive, sono state condotte utilizzando acqua distillata per operare nelle condizioni operative "peggiori": l'acqua della rete idrica contiene, tra gli altri, sali di calcio, magnesio e potassio, il cui contenuto è espresso dalla cosiddetta durezza, che possono agevolare la solidificazione degli aggregati, riducendo la quantità di reagenti necessaria per ottenere il grado di solidità desiderato. Pertanto, essendo la durezza dell'acqua variabile a seconda dell'area geografica ed essendo in fase di sviluppo metodi di addolcimento dell'acqua negli elettrodomestici per prevenire i danni del calcare, si è ritenuto opportuno l'impiego di acqua distillata.

III.2.3 Prove di agglomerazione

La seconda serie di prove è stata condotta con l'obiettivo di verificare il grado di solidità raggiungibile dall'agglomerato. Per questo scopo, si è innanzi tutto testata la gelificazione a freddo dei reagenti prescelti. Si è poi testata la gelificazione ionotropica, facendo reagire i ficocolloidi con i rispettivi sali, cloruro e lattato, di calcio e di potassio. Si è inoltre valutata la qualità del gel multicomponente, anche in questo caso ottenuto tramite gelificazione ionotropica indotta da una soluzione di sali di calcio e di potassio insieme.

Per quanto riguarda la gelificazione ionotropica, in realtà essa può essere condotta tramite due meccanismi differenti, noti come gelificazione diretta o inversa: nel primo caso, la soluzione di ficocolloide è versata all'interno della soluzione salina, mentre nel secondo caso si versa la soluzione salina in quella ficocolloidale. Si sono quindi condotte prove per valutare la qualità degli agglomerati ottenuti con la gelificazione diretta o inversa, a parità di concentrazione.

Un'ultima prova è stata effettuata conducendo la gelificazione a freddo della κ -carragenina con acqua di rete anziché acqua distillata, per valutare se questa influenzi in qualche modo il risultato, utilizzando la concentrazione ottimale determinata nelle prove precedenti con acqua distillata.

III.2.4 Efficienza di trattenimento di microplastiche e microfibre

Infine, l'ultima serie di prove è stata dedicata alla valutazione dell'efficienza di trattenimento delle microplastiche. Le prove di questa serie sono state condotte in triplicato, al fine di ridurre le fluttuazioni dovute all'errore sperimentale.

Per queste prove, si sono impiegate le concentrazioni ottimali individuate tramite la serie di prove precedente. L'efficienza di trattenimento è stata valutata per due diverse modalità operative: con le microplastiche disperse nella soluzione acquosa contenente il gelificante o nella soluzione acquosa salina. Si sono inoltre utilizzate sia le microplastiche sferiche a granulometria controllata sia le microfibre prelevate dalle asciugatrici, in quantità di 1 g per campione, essendo questa la quantità stimata di microfibre rilasciate in un singolo lavaggio. Tuttavia, mentre le microplastiche sono state disperse in 50 mL di acqua, le microfibre hanno richiesto un volume maggiore, dato il loro ingombro elevato; si è quindi cercato di ottimizzare la quantità di acqua necessaria per la dispersione delle microfibre, diminuendola progressivamente nel corso delle prove.

III.2.5 Rilevazioni con microscopio ottico

Gli agglomerati contenenti le microplastiche o le microfibre sono inoltre stati sezionati e analizzati al microscopio per osservare da vicino le singole particelle e fibre inglobate all'interno della struttura del gel. Le immagini, ottenute a diversi piani focali per ciascun campione, sono quindi state rielaborate tramite il software ImageJ [166].

IV. Risultati

IV.1 Analisi campioni

Per una più agevole interpretazione degli spettri ottenuti, si riportano in **Tabella IV.1** i principali gruppi funzionali e tipi di legami chimici e i corrispondenti intervalli delle frequenze di assorbimento, a seconda che si abbia stretching o bending del legame interatomico.

Tabella IV.1: intervalli di frequenze di assorbimento dei principali gruppi funzionali e tipologie di legami, tratti da [167]

frequenza (cm ⁻¹)	stretching	bending
4000-3000	O-H, N-H	
3000-3500	C-H	
2400-2000	O=C=O, N=C=O, C=N, C=C, ...	
2000-1650	C=O	C-H (aromatici)
1670-1600	C=C	N-H
1600-1300	N-O	C-H (alcani, aldeidi)
1400-1000	S=O, C-N, C-O	O-H
1000-650		C=C
900-700		C-H (sostituiti)

Valori specifici differenti, all'interno di tali intervalli, si hanno in realtà per ciascun gruppo funzionale a seconda del tipo di molecola in cui esso si trova; tuttavia, data la complessità delle molecole costituenti le fibre tessili, l'analisi diretta di ciascun picco sarebbe risultata difficoltosa. I campioni analizzati sono stati pertanto identificati tramite il confronto con gli spettri IR presenti nella banca dati del software di analisi impiegato, OPUS, e in banche dati disponibili online [168, 169].

Si riportano nel seguito gli spettri IR dei composti individuati. In generale, la maggior parte dei campioni analizzati direttamente, cioè senza essere prima sottoposti a digestione acida, è risultata essere di cotone, probabilmente anche per via della prevalenza di tale tessuto nei carichi asciugati in asciugatrice. Inoltre, in alcuni casi, è stato rivelato un picco, più o meno intenso, nell'intorno di numeri d'onda pari a 2349-2360 cm⁻¹, che è stato attribuito alla presenza di aria, e quindi CO₂ [168, 170], presenza plausibile, considerando la fibrosità e dunque l'elevata porosità dei campioni analizzati.

Fibre sintetiche

Polietilene ad alta densità, HDPE $(C_2H_4)_n$

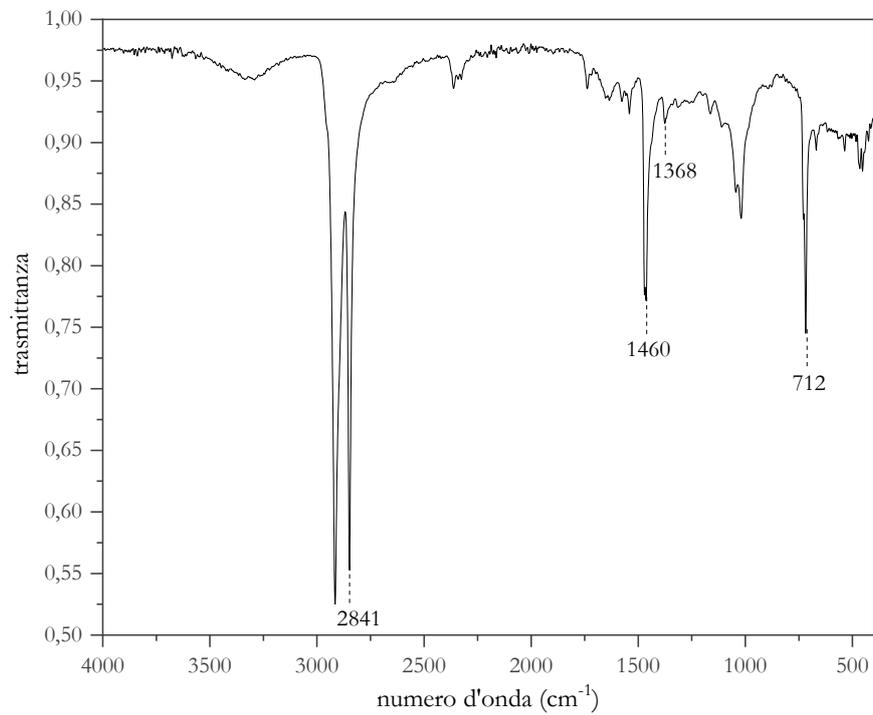
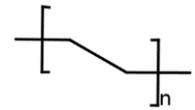


Figura IV.1 - spettro IR e formula di struttura del HDPE

Polipropilene, PP $(C_3H_6)_n$

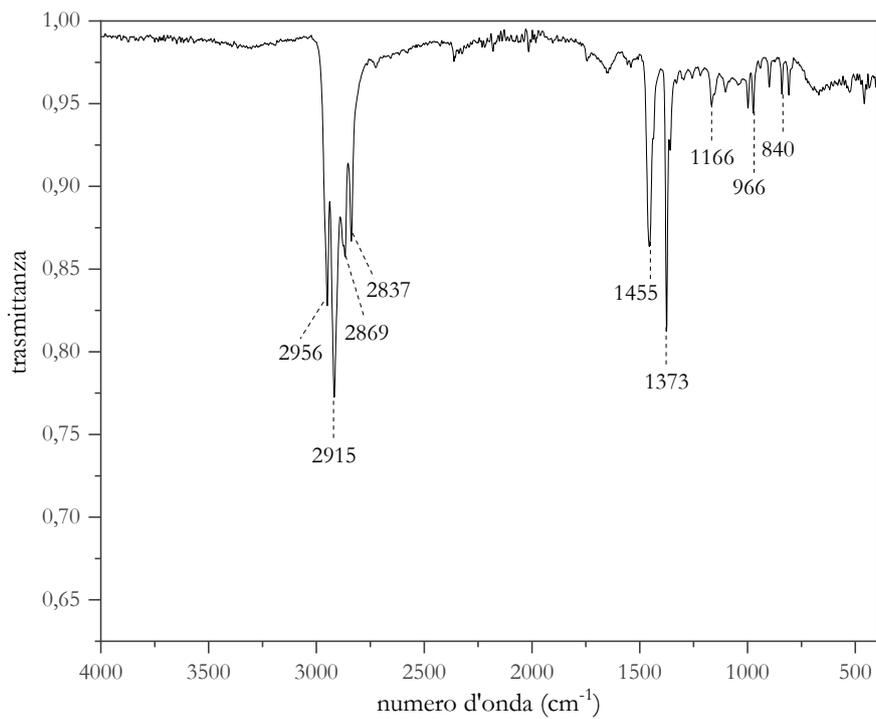
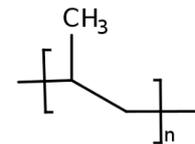


Figura IV.2 - spettro IR e formula di struttura del PP

Polietilene tereftalato, PET $(C_{10}H_8O_4)_n$

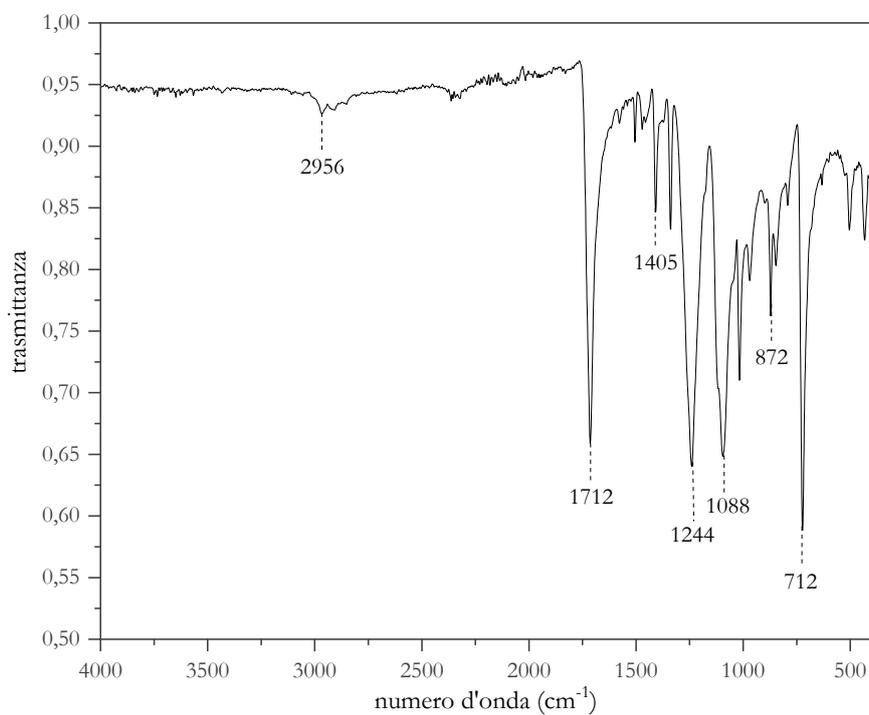
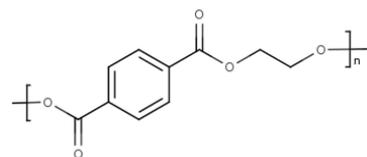


Figura IV.3 - spettro IR e formula di struttura del PET

Poliammide, PA
Nylon 6

$(C_6H_{11}NO)_n$

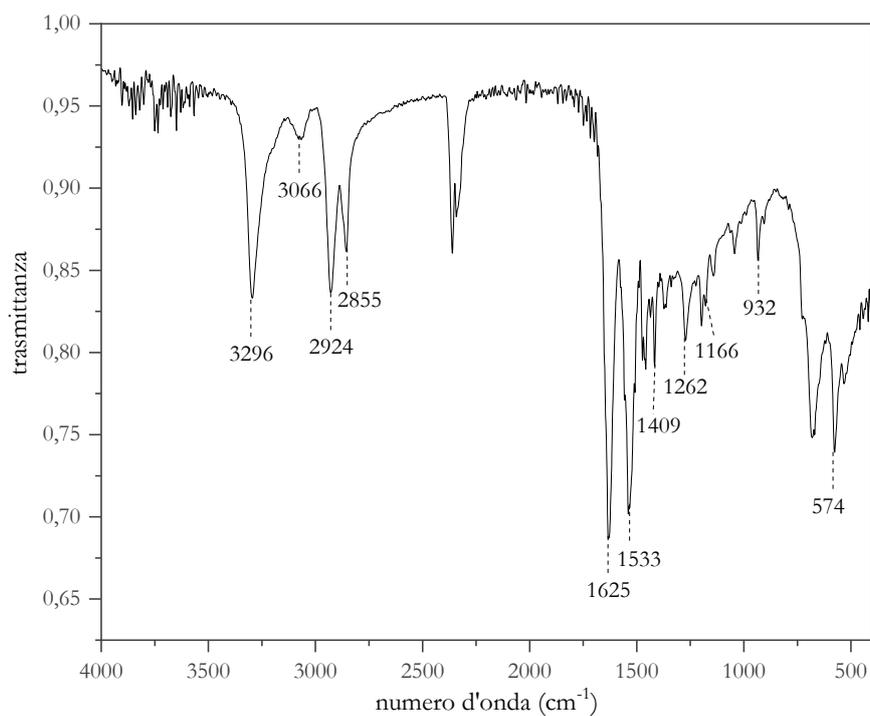
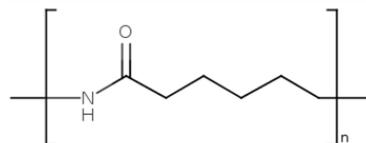


Figura IV.4 - spettro IR e formula di struttura della PA

Fibre naturali

Cotone

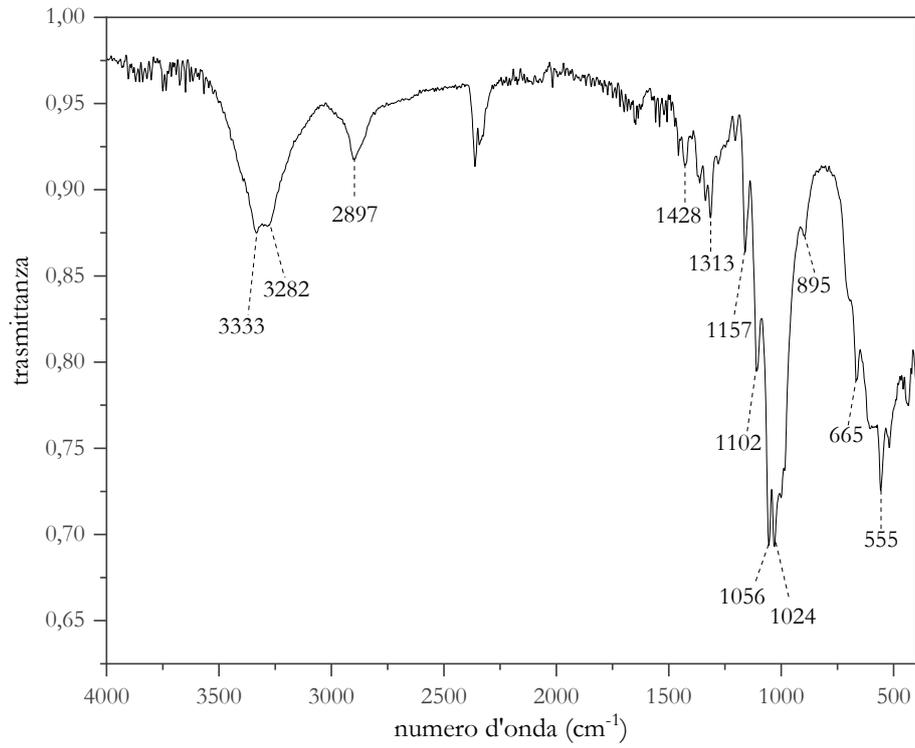


Figura IV.5 - spettro IR del cotone

Viscosa

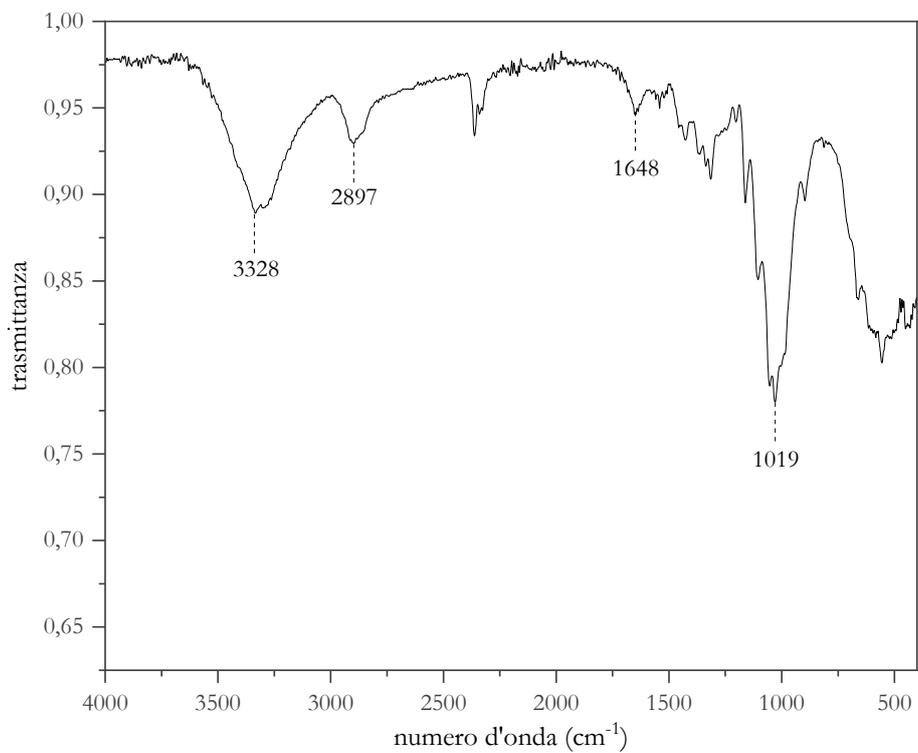


Figura IV.6 - spettro IR della viscosa

Fibre miste

Poliammide, PA, e acrilico, PC

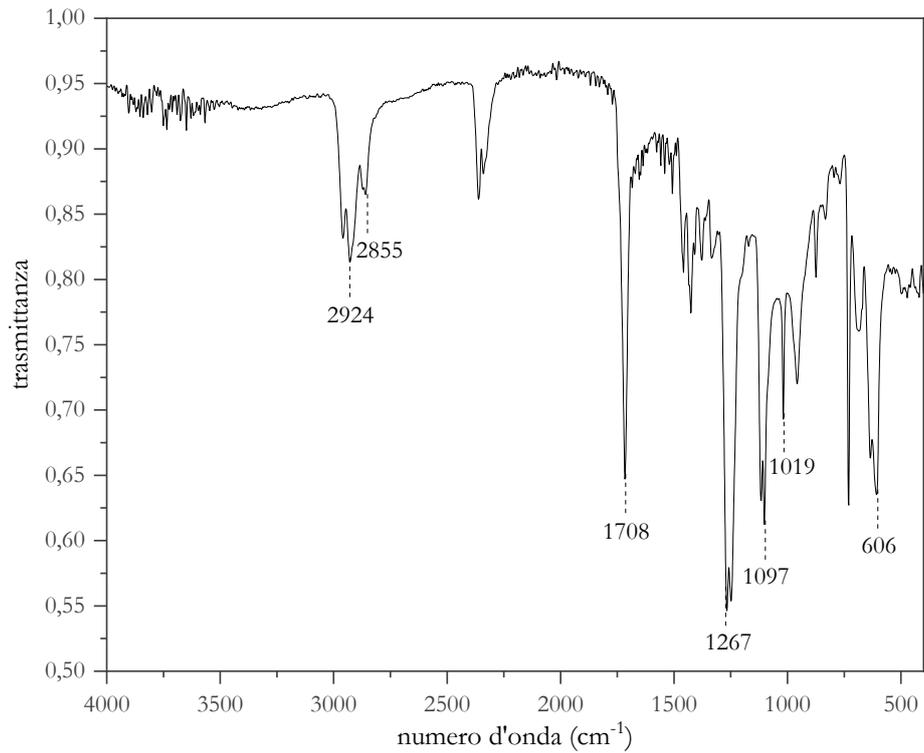


Figura IV.7 - spettro IR di PA+PC

Lana e acrilico

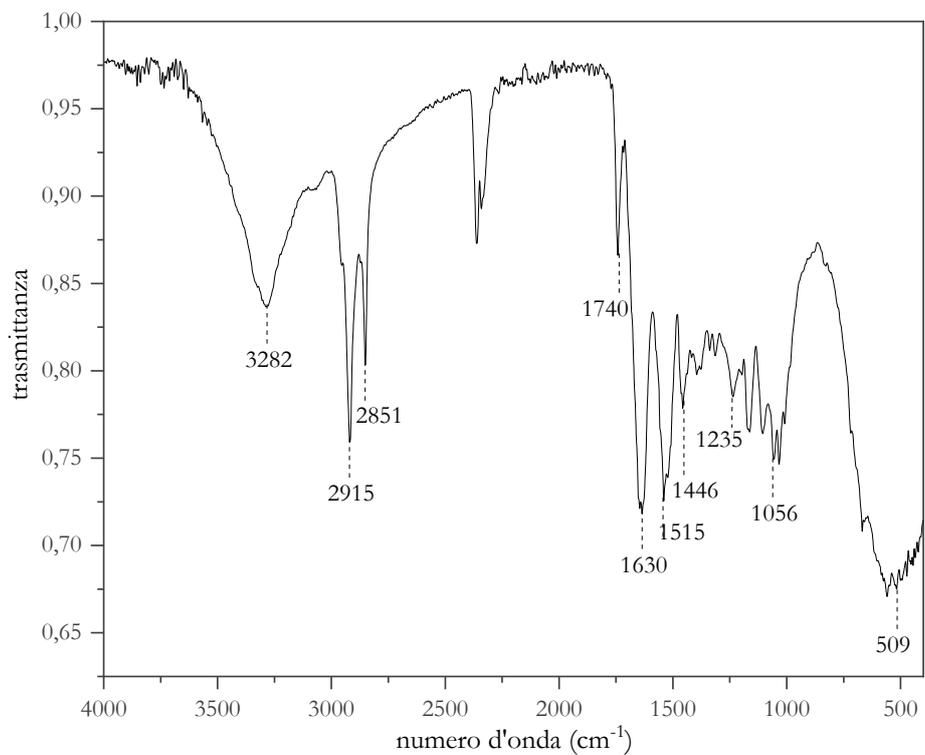


Figura IV.8 - spettro IR di lana+PC

IV. 2 Prove di dissoluzione

In assenza di agitazione e con l'agitazione tramite ultrasuoni i ficocolloidi non si sono disciolti a nessuna temperatura.

Tabella IV.2: prove di dissoluzione dell'alginato di sodio tramite stirring

Quantità	1 g/100 mL	
Temperatura (°C)	Agitazione (RPM)	Tempo (min)
90	400	10
80	400	10
70	400	15
60	600	20
50	600	20
40	800	20

Tabella IV.3: prove di dissoluzione dell'alginato di sodio tramite agitazione orbitale

Quantità	1 g/100 mL	
Temperatura (°C)	Agitazione (RPM)	Tempo (min)
40	100 → 180	30
50	100 → 150 → 180	20
60	100 → 150 → 180	15
70	150	<15
80	150	10

Tabella IV.4: prove di dissoluzione della κ -carragenina tramite stirring

Volume	50 mL		
Concentrazione (% w/v)	Temperatura (°C)	Agitazione (RPM)	Tempo (min)
0,5	70	200	<5
1	80	200	<5
2	70	400	5
3	60	400	∞

Tabella IV.5: prove di dissoluzione della κ -carragenina tramite agitazione orbitale

Volume	50 mL		
Temperatura (°C)	Concentrazione (% w/v)	Agitazione (RPM)	Tempo (min)
30	0,5 - 1 - 1,5 %	200	∞
50	0,5 - 1 - 1,5 %	180	∞
70	0,5 - 1 - 1,5 %	200	>20
80	1 - 2 %	220	>20

IV. 3 Prove di agglomerazione

Nel seguito si utilizzano le seguenti abbreviazioni:

- ALG per alginato di sodio
- CAR per κ -carragenina
- Ca-LAT per lattato di calcio
- K-LAT per lattato di potassio

Gelificazione a freddo

Tabella IV.6: condizioni di prova per la gelificazione a freddo dell'alginato di sodio

Reagenti	Alginato di sodio
Volume	50 mL
Concentrazione	2%

L'alginato di sodio non subisce gelificazione a freddo: una volta raffreddata, la soluzione rimane liquida e caratterizzata da viscosità elevata.

Tabella IV.7: condizioni di prova per la gelificazione a freddo della κ -carragenina

Reagenti	Carragenina
Volume	50 mL
Concentrazione	da 0,5 a 3% ($\Delta=0,5\%$)

La gelificazione a freddo della κ -carragenina dà buoni risultati con una concentrazione del 2%; a concentrazioni inferiori la consistenza risulta poco solida, mentre per concentrazioni superiori si hanno problemi di scioglimento.

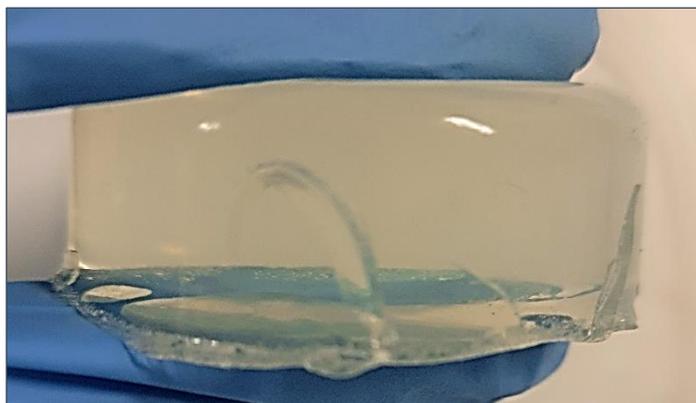


Figura IV.9 - gel di κ -carragenina ottenuto tramite gelificazione a freddo

Gelificazione ionotropica

Dalla stechiometria, poiché il calcio ha valenza doppia rispetto al sodio, ogni molecola di cloruro di calcio lega due molecole di alginato di sodio e dunque dovrebbe essere sufficiente una quantità molare di cloruro pari alla metà di quella di alginato, equivalente a circa la metà in peso. Come prima prova si è dunque fatto reagire 1 g di alginato di sodio, disciolto in 100 mL di acqua distillata, con 0,5 g di CaCl_2 , in 100 mL di acqua distillata. Tuttavia, in questo caso la solidificazione è risultata molto scarsa e si è quindi ritenuto necessario impiegare un rapporto in peso di almeno 1:1 tra i due reagenti.

Tabella IV.8: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio (1%) con cloruro di calcio

Reagenti	Alginato di sodio + Cloruro di calcio
Rapporto volumi soluzioni	1:1
Volume	50 mL
Meccanismo	Diretta e Inversa
Concentrazione ALG	1%
Concentrazione CaCl ₂	da 1 a 9% ($\Delta=1\%$)

Il limite superiore di concentrazione del CaCl₂ è legato alla solubilità massima del lattato di calcio: essendo questa pari al 9% ed essendo il CaCl₂ utilizzato per confronto con il lattato, che è il sale prescelto, si è ritenuto superfluo aumentare ulteriormente la concentrazione del CaCl₂ poiché, anche qualora l'agglomerato fosse migliore, non la si potrebbe realizzare con il lattato di calcio.

In questa prova si sono confrontate la gelificazione ionotropica diretta e quella inversa. L'agglomerato ottenuto con la gelificazione inversa è risultato migliore di quello ottenuto con la gelificazione diretta; inoltre, la gelificazione inversa si adatta meglio alle modalità del processo all'interno della lavatrice, come sarà discusso in modo più approfondito nel seguito.

In ogni caso, gli agglomerati ottenuti sono risultati tutti molto molli; si è concluso quindi che l'alginato di sodio fosse il reagente limitante. Pertanto, si è aumentata progressivamente la concentrazione di alginato per valutare la concentrazione massima utilizzabile: la concentrazione ottimale è risultata essere pari al 2%, poiché a concentrazioni maggiori l'alginato gelifica da solo e lo scioglimento risulta difficile.

Tabella IV.9: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio (2%) con CaCl₂

Reagenti	Alginato di sodio + Cloruro di calcio
Rapporto volumi soluzioni	1:1
Volume	50 mL
Concentrazione ALG	2%
Concentrazione CaCl ₂	da 3 a 7% ($\Delta=1\%$)

In questo caso si osserva che gli agglomerati hanno una consistenza più solida all'aumentare della concentrazione del sale, fino a una concentrazione del 5%: a concentrazioni maggiori non si osservano differenze significative, dunque questa viene assunta come concentrazione ottimale del sale, in quanto aumentare ulteriormente la concentrazione non porterebbe alcun vantaggio.

Tabella IV.10: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio con CaCl₂

Reagenti	Alginato di sodio + Cloruro di calcio
Rapporto volumi soluzioni CaCl ₂ : ALG	2:1
Volume minore	50 mL
Concentrazione ALG	2%
Concentrazione CaCl ₂	5%

Con un rapporto tra i volumi delle soluzioni di sale e gelificante di 2:1, con i valori ottimali di concentrazioni, non si osserva nessuna differenza significativa.

Tabella IV.11: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio (2%) con il lattato di calcio

Reagenti	Alginato di sodio + Lattato di calcio
Rapporto volumi soluzioni	1:1
Volume	50 mL
Concentrazione ALG	2%
Concentrazione Ca-LAT	da 1 a 9% ($\Delta=1\%$)

Con il lattato di calcio, si è ottenuto un buon livello di solidità dell'agglomerato con una concentrazione dell'8%.

Tabella IV.12: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica della κ -carragenina con il lattato di calcio

Reagenti	Carragenina + Lattato di calcio	
	1	2
Rapporto volumi soluzioni	1:1	2:1
Volume	50 mL	100:50 mL
Concentrazione CAR	0,5%	1%
Concentrazione Ca-LAT	2%	4%

Mischiando la carragenina con la soluzione di lattato di calcio non si osserva alcuna solidificazione: ciò conferma la prevalenza della κ -carragenina, che subisce gelificazione ionotropica in presenza di sali di potassio.

Tabella IV.13: condizioni di prova per la gelificazione ionotropica della κ -carragenina con il lattato di potassio

Reagenti	Carragenina + Lattato di potassio	
Rapporto volumi soluzioni	1:1	
Volume	50 mL	
	Concentrazione CAR	Concentrazione K-LAT
1	1%	4%
2	1%	8%
3	1,5%	6%
4	1,5%	12%
5	2%	16%

Poiché la gelificazione a freddo della carragenina dava risultati soddisfacenti con una concentrazione del 2%, la gelificazione ionotropica risulterebbe conveniente rispetto a quella a freddo solo se la concentrazione di gelificante fosse minore; per questa ragione, si è sperimentata la gelificazione ionotropica della carragenina per concentrazioni dal 1% al 2%. Per quanto riguarda la concentrazione del lattato di potassio, invece, si è deciso dapprima di mantenere un rapporto in peso tra gelificante e sale di 1:4, pari cioè a quello ottimale tra alginato di sodio e lattato di calcio, e poi si è raddoppiata la concentrazione del sale, quindi in rapporto di 8:1 con il gelificante, per verificare che esso non fosse limitante.

In generale, gli agglomerati sono risultati più molli di quelli ottenuti dall'alginate di sodio e dalla sola carragenina. Inoltre, si sono osservate alcune differenze rispetto agli agglomerati ottenuti dall'alginate di sodio: nell'aspetto, questi agglomerati sono apparsi più trasparenti e con una superficie più irregolare, e nella forma sono caratterizzati da una conformazione a disco, mentre quelli ottenuti dall'alginate di sodio erano più sferici, come si può vedere in **Figura IV.10**.

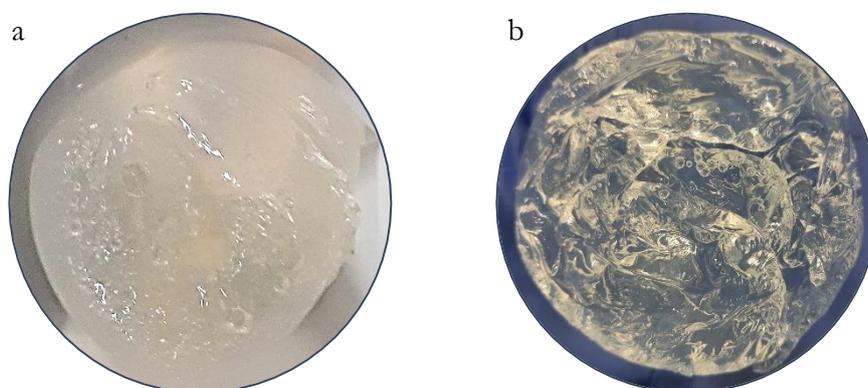


Figura IV.10 - agglomerati ottenuti dalla gelificazione ionotropica di a) alginate di sodio e b) κ -carragenina

Gelificazione combinata

Tabella IV.14: condizioni di prova per la gelificazione combinata di alginate di sodio e κ -carragenina con lattato di calcio e lattato di potassio

Reagenti	Alginate di sodio e Carragenina + Lattato di calcio e Lattato di potassio		
Rapporto volumi soluzioni	1:1		
Volume	50 mL		
Concentrazione totale ALG+CAR	2%		
Rapporto ALG : CAR	1:1	1:3	3:1
Rapporto ALG : Ca-LAT	1:4		
Rapporto CAR : K-LAT	1:8		

In tutti i gel combinati prodotti si è osservata la prevalenza del comportamento della carragenina, essendo gli agglomerati molto simili nella forma e nell'aspetto a quelli ottenuti dalla gelificazione ionotropica della carragenina. Non essendo state osservate differenze significative rispetto agli agglomerati ottenuti con i singoli ficocolloidi, la gelificazione combinata è stata scartata, anche perché l'impiego di quattro sostanze diverse sarebbe meno vantaggioso economicamente per l'utente.

Agglomerazione con acqua di rete

La prova effettuata con l'acqua di rete ha portato ad un agglomerato più compatto rispetto a quelli ottenuti con l'acqua distillata. Gli ioni presenti nell'acqua favoriscono ulteriormente l'agglomerazione, essendo essi proprio quelli necessari per la gelificazione ionotropica, nonostante gli ioni K^+ siano presenti in concentrazione non elevata, solo di circa 1 mg/L [171].

IV. 4 Efficienza di trattenimento di microplastiche e microfibre

Nel seguito si utilizzano, oltre a quelle sopra definite, le seguenti abbreviazioni:

- MPs per microplastiche
- MFs per microfibre
- F per filtro

Efficienza di trattenimento delle microplastiche

Tabella IV.15: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nell'alginato di sodio con cloruro di calcio

Reagenti	Alginato di sodio + Cloruro di calcio		
Metodo	MPs in ALG		
Concentrazione ALG	2%		
Concentrazione CaCl ₂	5%		
Rapporto volumi soluzioni	1:1		
N° prova	1	2	3
(grammi)			
MPs	1,019	1,009	1,0152
F	1,119	1,12	1,116
F+MPs	1,2456	1,2695	1,248
MPs residue	0,1266	0,1495	0,132
MPs trattenute	0,8924	0,8595	0,8832
% di trattenimento	87,58	85,18	87,00
Media	86,59		
Deviazione standard	1,25		

Tabella IV.16: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nel cloruro di calcio

Reagenti	Alginato di sodio + Cloruro di calcio		
	MPs in CaCl ₂		
Concentrazione ALG	2%		
Concentrazione CaCl ₂	5%		
Rapporto volumi soluzioni	1:1		
N° prova	1	2	3
(grammi)			
MPs	1,0057	1,0081	1,0105
F	1,1005	1,119	1,00945
F+MPs	1,458	2,108	1,711
MPs residue	0,3575	0,989	0,70155
MPs trattenute	0,6482	0,0191	0,30895
% di trattenimento	64,45	1,89	30,57
Media	32,31		
Deviazione standard	31,31		

Tabella IV.17: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nell'alginate di sodio con lattato di calcio

Reagenti	Alginate di sodio + Lattato di calcio		
	MPs in ALG		
Concentrazione ALG	2%		
Concentrazione Ca-LAT	8%		
Rapporto volumi soluzioni	1:1		
N° prova	1	2	3
(grammi)			
MPs	1,0006	1,0033	1,0038
F	1,1068	1,1235	1,1151
F+MPs	1,1782	1,2306	1,2022
MPs residue	0,0714	0,1071	0,0871
MPs trattenute	0,9292	0,8962	0,9167
% di trattenimento	92,86	89,33	91,32
Media	91,17		
Deviazione standard	1,77		

Tabella IV.18: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nel lattato di calcio

Reagenti	Alginate di sodio + Lattato di calcio		
	MPs in Ca-LAT		
Concentrazione ALG	2%		
Concentrazione Ca-LAT	8%		
Rapporto volumi soluzioni	1:1		
N° prova	1	2	3
(grammi)			
MPs	1,001	1,0038	1,0034
F	1,1125	1,1285	1,1148
F+MPs	2,0435	2,0686	1,986
MPs residue	0,931	0,9401	0,8712
MPs trattenute	0,07	0,0637	0,1322
% di trattenimento	6,99	6,35	13,18
Media	8,84		
Deviazione standard	3,77		

Dall'analisi dei risultati ottenuti si evince come l'agglomerazione delle microplastiche sospese nella soluzione salina non sia ottimale: in queste condizioni, infatti, la maggior parte delle microplastiche rimane sospesa nella soluzione e non viene inglobata nell'agglomerato. Ciò può essere dovuto anche al fatto che, in entrambe le modalità operative, le microplastiche sono precipitate rapidamente sul fondo del becher: nel caso della dispersione nella soluzione salina, ciò ha implicato una maggiore difficoltà nel trasferimento delle microplastiche all'interno della soluzione di alginate di sodio, per via della naturale separazione gravimetrica occorsa.

Nel caso della dispersione delle microplastiche nell'alginato di sodio questo ha portato invece ad avere le microplastiche localizzate in una regione specifica dell'agglomerato, come si può vedere in **Figura IV.11a**. Alla luce di queste considerazioni, nelle successive prove effettuate per la valutazione dell'efficienza di trattenimento delle microfibre, si sono disperse le microfibre soltanto nella soluzione di alginato di sodio.

Tabella IV.19: efficienza di trattenimento delle microplastiche sospese nella κ -carragenina

Reagenti	Carragenina		
Concentrazione	2%		
N° prova (grammi)	1	2	3
MPs	1,0071	1,007	1,0117
F	1,0885	1,1025	1,1
F+MPs	1,0885	1,116	1,1055
MPs residue	0	0,0135	0,0055
MPs trattenute	1,0071	0,9935	1,0062
% di trattenimento	100	98,65938	99,45636
Media	99,37191		
Deviazione standard	0,674285		

Anche nel caso della dispersione nella κ -carragenina le microplastiche sono precipitate rapidamente sul fondo, risultando per la maggior parte concentrate in questa regione, che in **Figura IV.11b** è visibile come parte superiore dell'aggregato.

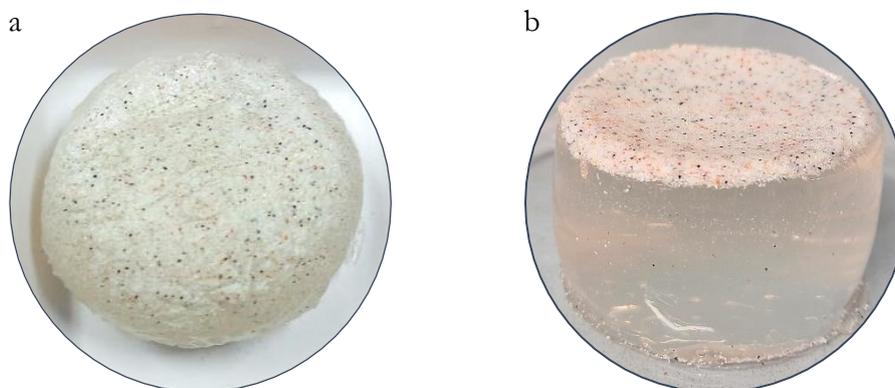


Figura IV.11 - agglomerati con microplastiche disperse nella soluzione di a) alginato di sodio e b) κ -carragenina

Efficienza di trattenimento delle microfibre

Tabella IV.20: efficienza di trattenimento delle microfibre sospese nell'alginato di sodio con lattato di calcio

Reagenti	Alginato di sodio + Lattato di calcio		
	MFs in Ca-LAT		
Concentrazione ALG	2%		
Concentrazione Ca-LAT	8%		
Rapporto volumi soluzioni	1:1		
N° prova	1	2	3
Volume soluzioni (mL)	200	150	100
(grammi)			
MFs	1,008	1,0038	1,0034
F	1,091	1,1285	1,1148
F+MFs	1,0949	2,0686	1,986
MFs residue	0,0039	0,9401	0,8712
MFs trattenute	1,0041	0,0637	0,1322
% di trattenimento	99,61	6,35	13,18
Media	95,49		
Deviazione standard	4,42		

Tabella IV.21: efficienza di trattenimento delle microfibre sospese nella κ -carragenina

Reagenti	Carragenina		
Concentrazione	2%		
N° prova	1	2	3
Volume soluzioni (mL)	150	100	75
(grammi)			
MFs	1,0055	1,007	1,0117
F	1,0854	1,1025	1,1
F+MFs	1,093	1,116	1,1055
MFs residue	0,0076	0,0135	0,0055
MFs trattenute	0,9979	0,9935	1,0062
% di trattenimento	99,24	98,6594	99,4564
Media	99,04		
Deviazione standard	1,68		

Mentre le microplastiche disperse sono precipitate sul fondo, le microfibre sono rimaste disperse in tutto il volume, conferendo peraltro, oltre che la colorazione, anche maggiore solidità all'agglomerato, come si può vedere in **Figura IV.12**.



Figura IV.12 - *agglomerati con microfibre disperse in a) alginato di sodio e b) carragenina*

In generale, le efficienze di trattenimento di microplastiche e microfibre sono in media molto elevate, essendo sempre superiori al 90% nelle condizioni operative e con i reagenti di interesse. In particolare, si osserva che l'efficienza è maggiore impiegando la sola carragenina rispetto all'alginato di sodio con lattato di calcio. Questo può ragionevolmente essere spiegato dal fatto che con la κ -carragenina si ha la gelificazione dell'intero volume di acqua coinvolto, mentre nel caso della gelificazione ionotropica dell'alginato di sodio il sistema finale è bifasico. Inoltre, nel caso della gelificazione con κ -carragenina, le microfibre non agglomerate rimangono all'interno della camera in cui avviene il processo ed è verosimile supporre che queste possano essere recuperate durante il processo di agglomerazione successivo, senza rischiare dunque che vengano emesse dall'elettrodomestico nella rete fognaria. Al contrario, nel caso della gelificazione con alginato di sodio, le microfibre non agglomerate rimangono sospese nella soluzione salina che viene scaricata nella rete fognaria al termine dell'operazione. Per queste ragioni l'agglomerazione con κ -carragenina sembra preferibile rispetto a quella con alginato di sodio. A ciò si aggiunge anche la convenienza economica, derivante dalla necessità di acquistare un solo reagente anziché due e conseguentemente dal minor consumo di acqua ad ogni ciclo. Tuttavia, la κ -carragenina richiede temperature di dissoluzione maggiori, ma la differenza non è comunque elevata.

IV. 5 Rilevazioni con microscopio ottico

Si riportano nel seguito alcune delle immagini degli agglomerati ottenute al microscopio ottico.

Alginato di sodio con microplastiche

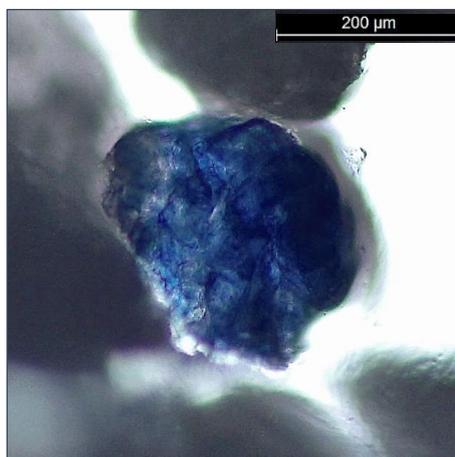


Figura IV.13 - *ingrandimento al microscopio ottico di microplastiche inglobate nell'agglomerato di alginato di sodio*

Carragenina con microplastiche

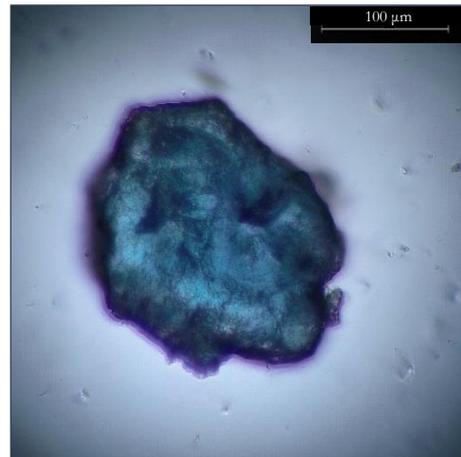


Figura IV.14 - ingrandimenti al microscopio ottico di microplastiche inglobate nell'agglomerato di carragenina

Alginato di sodio con microfibre



Figura IV.15 - ingrandimento al microscopio ottico di microfibre inglobate nell'agglomerato di alginato di sodio

Carragenina con microfibre

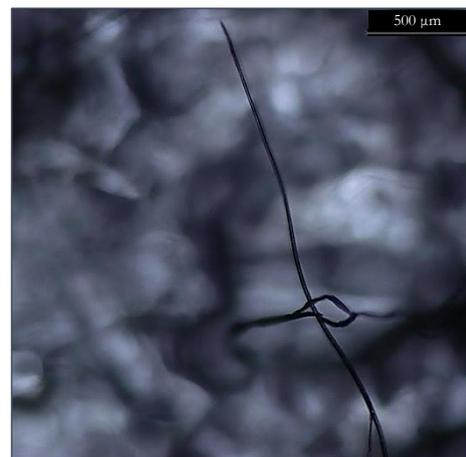


Figura IV.16 - ingrandimenti al microscopio ottico di microfibre inglobate nell'agglomerato di carragenina

V. Dal laboratorio all'elettrodomestico

V.1 La nascita della lavatrice

Il lavaggio del bucato, inteso come la pulizia dei tessuti in una soluzione acquosa, è un processo complesso che coinvolge l'interazione cooperativa tra diversi fattori fisici e chimici. Nel senso più ampio del termine, il lavaggio può essere definito come la rimozione dei residui scarsamente solubili da parte dell'acqua o di una soluzione detergente acquosa e la dissoluzione delle impurità solubili nelle stesse. L'obiettivo primario del lavaggio è il ripristino dell'idoneità all'uso e delle proprietà estetiche dei tessuti, oltre che della morbidezza e dell'isolamento termico, tramite la rimozione di sporcizia, macchie, odori e pieghe [172].

Un tempo fatto interamente a mano, il bucato è oramai un atto compiuto quasi totalmente da apposite macchine, soprattutto nei paesi industrializzati.

Le lavatrici come le conosciamo oggi sono apparse nelle case di tutti solo a partire dagli anni Cinquanta del secolo scorso, ma risalgono già al XVIII secolo i primi tentativi di meccanizzare il bucato, tramite l'impiego di dispositivi costituiti prevalentemente in legno, almeno fino agli anni Trenta del Novecento, e azionati dapprima a mano e poi da motori elettrici. Negli anni a cavallo della Seconda guerra mondiale compaiono le prime lavatrici "moderne", più simili nell'aspetto a quelle attuali, con un involucro di acciaio smaltato bianco a racchiudere i vari componenti – il motore, il cestello e un riscaldatore elettrico dell'acqua –, ma ancora verso la fine degli anni Quaranta la lavatrice è un lusso che si può trovare raramente nelle case comuni. Dopo la fine della Seconda guerra mondiale, nonostante varie tipologie continuino ad essere prodotte, le lavatrici iniziano a convergere tutte verso due configurazioni prevalenti, diffuse ancora oggi: a carico dall'alto, con diversi tipi di agitatore verticale, e a carico frontale, con cestelli orizzontali rotanti; anche la scocca esterna inizia ad assumere la forma quadrata a noi familiare.

Le lavatrici a carico dall'alto sono generalmente più grandi e hanno un impatto ambientale più elevato perché impiegano circa il doppio, o addirittura il triplo, dell'acqua rispetto a quelle a carico frontale, e di conseguenza consumano anche più energia [173, 174]; inoltre l'agitatore centrale esercita un maggiore effetto abrasivo sugli indumenti. Le lavatrici a carico dall'alto di ultima generazione, ad alta efficienza, si distinguono da quelle tradizionali per l'assenza dell'agitatore centrale, che è stato sostituito da una girante posta sul fondo del cestello. Inoltre, grazie ad una velocità di rotazione più elevata, sono in grado di rimuovere dagli indumenti una maggiore quantità di acqua in un tempo minore, riducendo così anche i consumi elettrici legati all'asciugatura [175]. D'altro canto, le lavatrici a carico frontale, proprio a causa della minore quantità di acqua impiegata, richiedono maggiori tempi di lavaggio per garantire la pulizia, in particolare nel caso di bucati particolarmente sporchi, ma sono più silenziose e più evolute dal punto di vista tecnologico, e quindi più costose [173]. Tutti i vantaggi delle lavatrici a carico frontale e dall'alto si possono ritrovare uniti in un solo elettrodomestico, la lavatrice COLMO, premiata dal Design Award 2020: questa si presenta all'apparenza come una tradizionale lavatrice a carico frontale, ma il suo cestello, progettato con una particolare forma a spirale, possiede un meccanismo a girante unico nel suo genere, che ricorda quello delle lavatrici a carico dall'alto e che è dunque in grado di aumentare l'efficienza di lavaggio e centrifugazione, oltre a garantire una maggiore pulizia del cestello e ridotti consumi energetici [176].

A partire dagli anni Sessanta si diffondono poi anche i sistemi di centrifuga, abbinati a lavatrici di diverso tipo, a doppio cestello, semi-automatiche o automatiche, queste ultime destinate ad imporsi rapidamente sul mercato, anche grazie all'offerta di una vasta scelta di programmi di lavaggio, distinti a seconda dei valori dei parametri fondamentali [173].

V. 2 Caratteristiche del processo di lavaggio

In generale, il processo di lavaggio può infatti essere descritto in funzione di quattro differenti fattori: la temperatura di lavaggio, la chimica – intesa come tipologia, composizione e quantità di detersivo –, il tempo, dato dalla durata del ciclo di lavaggio, e il lavoro meccanico applicato, che non a caso sono anche gli elementi ritenuti determinanti nell'influenzare il rilascio di microfibre dai tessuti [172]. A questi si aggiunge un quinto fattore, l'acqua, che rappresenta l'elemento di unione degli altri quattro.

La temperatura è di fondamentale importanza per diversi motivi: in primo luogo, il suo incremento aumenta la solubilità dello sporco, in quanto agisce indebolendo le forze di legame tra lo sporco e le fibre dei tessuti; temperature troppo alte rischiano però di causare una seconda deposizione delle molecole di sporco sugli indumenti durante la fase di risciacquo [174]. In secondo luogo, la temperatura esercita un'azione cinetica: la velocità della reazione chimica di rottura dei legami, infatti, raddoppia ad ogni incremento di 10 °C della temperatura. Infine, temperature superiori ai 65 °C hanno una potente azione battericida [174]. È tuttavia evidente che l'impiego di temperature più alte comporti un maggiore consumo energetico dell'elettrodomestico, legato proprio all'energia elettrica necessaria per il riscaldamento dell'acqua. Per questo motivo si sta lavorando per rendere sempre più efficienti ed efficaci anche i lavaggi a bassa temperatura, anch'essi in grado di garantire l'eliminazione di germi e batteri [172].

Un altro fattore rilevante è il tempo di contatto: la durata del processo di lavaggio deve essere attentamente regolata in modo tale da consentire le opportune interazioni tra tessuto, sporco e agenti chimici, senza però prolungare eccessivamente il lavaggio, che causerebbe una maggiore deposizione delle particelle di sporco, la perdita di colore e il danneggiamento degli indumenti per via del maggiore stress meccanico [174].

L'azione chimica è determinata dalla presenza di diversi tipi di sostanze, con varie funzioni. Le principali sostanze impiegate sono i tensioattivi, i sequestratori di durezza, gli sbiancanti e gli additivi [174]. I tensioattivi diminuiscono la tensione superficiale permettendo all'acqua di diffondere sulla superficie del tessuto e facilitano la dissoluzione dello sporco non idrosolubile come olio e grasso. I tensioattivi infatti si legano alle molecole formando delle particolari strutture, dette micelle, nelle quali le code idrofobiche si dirigono verso l'interno, mentre le teste idrofiliche verso l'esterno, rendendo così idrosolubili anche i grassi. I sequestratori di durezza – quali fosfati, zeoliti e carbonato di sodio – sono sostanze che aiutano a ridurre la durezza dell'acqua rimuovendo gli ioni calcio e magnesio; questo aumenta l'efficacia dell'azione dei tensioattivi e aiuta a rimuovere le molecole di sporco, che sono solitamente legate ai tessuti da ioni calcio. Gli agenti sbiancanti sono composti a base di cloro o ossigeno che aiutano a rimuovere le macchie più difficili, ad esempio sangue e ruggine, e distruggono i batteri. Infine, si possono impiegare additivi speciali, come gli enzimi, che rompono i composti organici quali grassi, zuccheri e proteine. La combinazione di tutte queste sostanze, nonché la loro concentrazione, è dunque essenziale per avere prestazioni di lavaggio ottimali [174].

Anche l'azione meccanica è data dalla combinazione di diversi fattori: la costruzione e la velocità di rotazione del cestello, nonché il carico e la quantità di acqua impiegata [172, 174]. La rotazione del cestello fa strofinare i capi l'uno con l'altro e li fa cadere facendoli sbattere contro le pareti del cestello stesso, generando la frizione e la pressione sulle fibre necessarie per la pulizia. Anche gli aspetti costruttivi del cestello sono importanti: un maggiore diametro e la presenza di trascinatori, infatti, aumentano l'azione meccanica e la movimentazione dell'acqua [174]. Velocità di rotazione e diametro del cestello determinano l'angolo di caduta degli indumenti, un altro aspetto importante per le prestazioni del lavaggio. Altri fattori determinanti l'azione meccanica sono il carico e la quantità di acqua impiegata, il cui effetto è espresso attraverso l'uso di due rapporti. Il rapporto di carico è definito come il rapporto tra volume del cestello e carico asciutto. Valori ottimali di tale rapporto garantiscono il corretto svolgimento del ciclo di lavaggio: un sovraccarico infatti riduce l'azione meccanica perché i capi hanno meno spazio in cui muoversi all'interno del cestello, riducendo di conseguenza la rimozione dello sporco. L'altro rapporto è quello tra volume d'acqua nel cestello e carico asciutto, definito rapporto di liquido: un piccolo valore di tale rapporto implica un basso livello di acqua nel cestello, che comporta un elevato strofinio e dunque un eccessivo stress per gli indumenti [174].

A chiudere il cerchio c'è infine l'acqua, un fattore fondamentale che funge da agente di trasporto per tutti gli altri: trasporta il calore ai tessuti, dissolve e trasporta i composti detergenti, ai tessuti durante il lavaggio e lontano da essi durante il risciacquo, infine fornisce la forza idrodinamica alle molecole idrosolubili e trasporta lo sporco rilasciato lontano dalle fibre [174].

Il contributo di ciascuno di questi fattori può essere riportato nel cosiddetto cerchio di Sinner, di cui è data una rappresentazione generica in **Figura V.1**; il cerchio di Sinner è utilizzabile per qualsiasi operazione di pulizia e da esso risulta evidente la dipendenza reciproca degli elementi caratterizzanti, a parità di risultato ottenibile: un fattore non può essere ridotto senza aumentare almeno uno degli altri [172]. Il ciclo, inoltre, consente di mettere in evidenza le differenze tra le varie modalità di lavaggio e tra le varie tipologie di lavatrice; un esempio è dato in **Figura V.2**, dove sono messi a confronto i lavaggi in una lavatrice a carico frontale (a) e dall'alto (b).

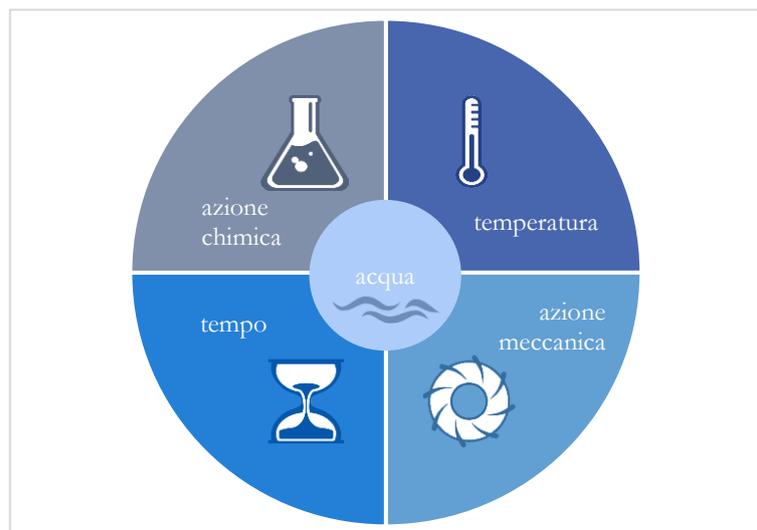


Figura V.1 - cerchio di Sinner per un generico processo di lavaggio

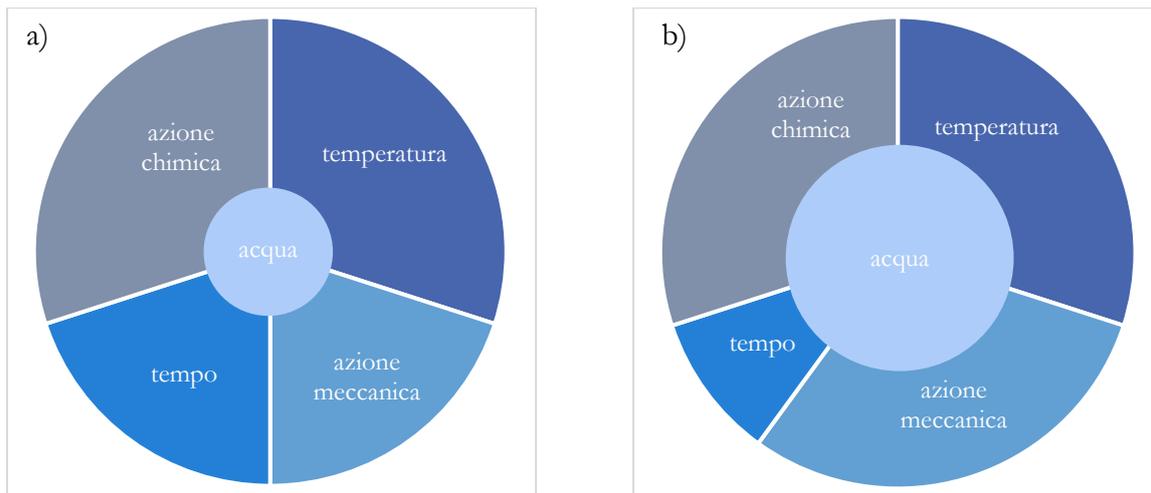


Figura V.2 - cerchio di Sinner per un ciclo di lavaggio in una lavatrice a carico frontale (a) e dall'alto (b)

Indipendentemente dalla tipologia, tutti i cicli di lavaggio sono costituiti da alcune fasi tipiche [172, 174]:

- Carico dell'acqua dalla rete, tramite elettrovalvole;
- Prelavaggio; step opzionale, è condotto senza l'impiego di detersivi per rimuovere lo sporco più blando;
- Lavaggio principale; a seconda del programma scelto, è effettuato con quantità variabili di acqua e diversi ritmi di lavaggio; in questa fase si ha solo la rotazione del cestello; alla fine, la pompa di scarico si attiva e scarica la soluzione di lavaggio; si effettua una prima centrifuga per rimuovere l'acqua dagli indumenti;
- Risciacquo, può essere intermedio o finale; durante il risciacquo intermedio, si carica acqua fresca per rimuovere i residui di detersivo e di sporco dai vestiti, mentre il cestello continua a ruotare; un'altra centrifugazione consente di rimuovere l'acqua; durante il risciacquo finale, l'acqua fresca è inviata attraverso il comparto del cassetto dedicato all'ammorbidente;
- Centrifuga finale, estrae l'acqua alla fine del ciclo;
- Antipiega, tipico della maggior parte dei programmi anche se non indispensabile, consiste in rotazioni intermittenti del cestello per un periodo di tempo fino a 30 minuti per prevenire la formazione di pieghe.

In generale, tra le funzioni svolte dalle lavatrici si possono distinguere funzioni primarie e funzioni secondarie. Le funzioni primarie sono quelle che comprendono il pulire, sciacquare e strizzare gli indumenti senza rovinarli, con finalità estetiche ed igieniche; le funzioni secondarie riguardano invece l'uso efficiente delle risorse (acqua, energia, detersivo e tempo), il mantenimento delle proprietà dei tessuti e dell'elettrodomestico per il maggior tempo possibile e la facilità d'uso. Per soddisfare tutte queste richieste, le lavatrici sono costituite da diverse parti, che collaborano insieme per fornire i vari programmi [177].

V. 3 Componenti, funzionamento e innovazioni

I principali componenti presenti nella maggior parte delle lavatrici europee sono rappresentati in **Figura V.3** e comprendono: il cestello, la vasca, il cassetto per i detersivi, l'oblò, il motore, il termostato e il riscaldatore, la camera di pressione, il livello di controllo, l'assorbitore di shock, il sistema di fermata dell'acqua, le valvole, la cinghia, la puleggia, la pompa e i componenti elettronici [177].

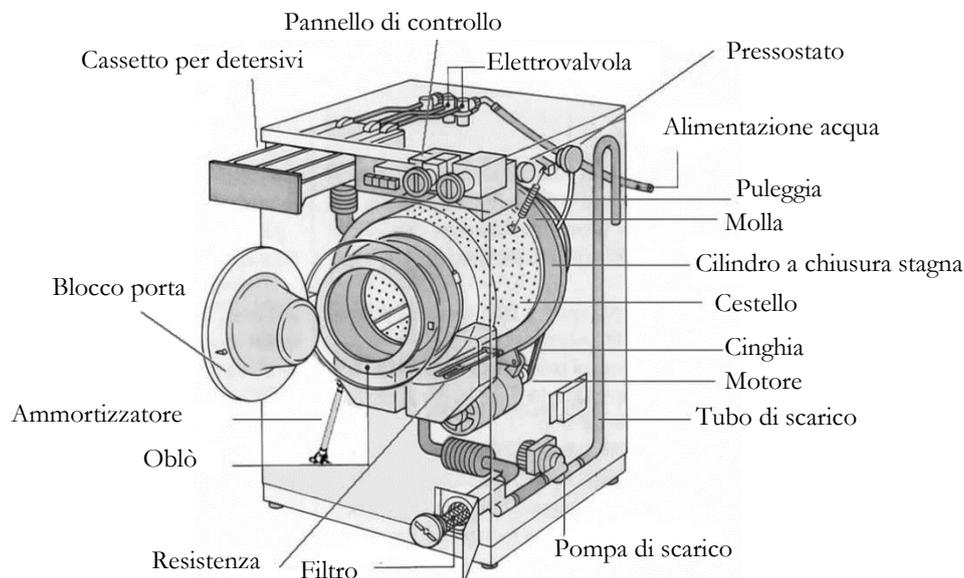


Figura V.3 tratta da [178] con modifiche - *componenti principali di una lavatrice*

Il cestello, a cui si accede tramite l'apposito oblò, è deputato ad accogliere gli indumenti da lavare; esso è costituito da un cilindro perforato, che ruota su se stesso attorno ad un asse centrale orizzontale [174]. La foratura del cestello ha dimensioni sempre minori, per evitare la formazione di nodi o la tiratura dei fili degli indumenti; eventuali oggetti introdotti per errore rimangono così all'interno del cestello e possono essere facilmente recuperati alla fine del lavaggio [179]. Sulla superficie interna del cestello sono inoltre presenti dei sollevatori – o un agitatore centrale nel caso delle lavatrici a carico dall'alto – che, durante la rotazione dello stesso, sollevano il carico e lo lasciano ricadere nell'acqua e ne agevolano così la pulizia, rendendo gli indumenti più accessibili al detersivo e aumentando lo sfregamento tra di essi [174, 180]. Attorno ad esso è poi presente un secondo cestello, o vasca; a differenza del cestello, la vasca non è forata ed è fissa, è unita all'apertura per il caricamento nel cestello e contiene il volume d'acqua necessario per il lavaggio o per il risciacquo [174]. Il cestello esterno è fissato alla struttura per mezzo di molle e ammortizzatori, che attenuano le vibrazioni e i movimenti durante la fase operativa. La lavatrice è inoltre dotata di stabilizzatori posti al di sopra e al di sotto del cestello, che mantengono la stabilità dell'elettrodomestico durante il suo funzionamento, in particolare durante la fase di centrifuga, contrastando la forza generata; questi stabilizzatori sono costituiti da grandi blocchi di cemento, che aumentano notevolmente il peso della lavatrice arrivando a pesare oltre 15 kg. Per questo motivo, è indubbiamente degna di nota la lavatrice leggera premiata dal Design Award 2018 e progettata da Whirlpool: in essa, i contrappesi in cemento sono sostituiti da serbatoi d'acqua, che si riempiono automaticamente dopo l'installazione e possono essere svuotati all'occorrenza [181]. Questa soluzione non solo agevola gli spostamenti all'interno dell'ambiente domestico, ma si traduce anche in un notevole risparmio energetico durante il trasporto.

Una volta attivato il ciclo di lavaggio, un sistema di blocco porta impedisce l'apertura dell'oblò, e allo stesso tempo garantisce che il lavaggio parta solo se l'oblò è chiuso correttamente, assicurando così la chiusura corretta dell'elettrodomestico ed evitando il rischio di sversamento di ingenti quantità di acqua. Nella maggior parte dei casi l'apertura dell'oblò è impedita durante tutto il processo, rendendo dunque impossibile l'aggiunta di capi all'interno del cestello dopo l'avviamento, anche se in alcuni elettrodomestici è comunque prevista la possibilità di interrompere il ciclo di lavaggio per questo scopo, ad esempio nei modelli Miele *AddLoad* [182]. Una soluzione più innovativa è stata introdotta negli ultimi anni da Samsung con i modelli *Addwash*, dotati di un piccolo oblò secondario all'interno di quello principale, attraverso il quale si possono aggiungere indumenti o detersivi in qualunque momento mettendo in pausa il lavaggio in corso [183].

Tutti i comandi e le impostazioni possono essere facilmente controllati tramite il pannello di controllo; inizialmente costituito da semplici manopole attraverso le quali si potevano impostare parametri quali la temperatura e la durata del lavaggio, si è evoluto nel corso del tempo, passando da manopole per la scelta del programma, con i parametri preimpostati, fino ad arrivare a pannelli interamente touchscreen come vere e proprie interfacce di comunicazione con sistemi sempre più "intelligenti", in grado, ad esempio, di imparare le abitudini di lavaggio dell'utente e consigliare il programma più idoneo anche in base a fattori esterni, ma anche di "comunicare" con altri dispositivi, come l'asciugatrice, per agevolare la scelta del programma di asciugatura migliore a seconda del lavaggio effettuato, ma anche lo smartphone, per ricevere aggiornamenti in tempo reale e avere il controllo anche a distanza [184, 185]. Anche la posizione e la disposizione del pannello di controllo sono oggetto di miglioramenti, che puntano a rendere sempre più facile e intuitiva la fruizione da parte dell'utente. Ne sono alcuni esempi due lavatrici premiate dal Design Award 2020: nella prima, di Toshiba, il pannello di controllo è pensato per essere posizionato in orizzontale, sul piano di appoggio della lavatrice, rendendolo più pratico [186], mentre nella seconda, di Hisense, il pannello è estraibile e mostra nella parte esterna, sempre visibile, le funzioni più utilizzate, mentre la parte interna consente un controllo più dettagliato di tutti i programmi presenti [187].

Il "cervello" della lavatrice è costituito dalla PCB, *Print Circuit Board*, o circuito stampato, in cui si trova la maggior parte dei componenti elettronici che fanno funzionare la lavatrice; questi possono essere programmati, conferendo all'elettrodomestico l'intelligenza artificiale [180].

Una volta selezionato il programma prescelto e attivato il ciclo di lavaggio, l'acqua è prelevata dalla rete e immessa nella lavatrice tramite l'apposito tubo, sul quale è posizionata un'elettrovalvola, che regola la quantità di acqua a seconda della richiesta [180]. L'acqua riempie la vasca e, per effetto del suo stesso peso, comprime l'aria, che viene spinta in un tubicino posizionato al fondo della vasca e collegato al pressostato, che monitora e regola il livello dell'acqua: quando la pressione misurata supera il valore di soglia, il pressostato invia un segnale per chiudere l'elettrovalvola, fermando quindi l'ulteriore aggiunta di acqua, e dà avvio alla fase successiva [174, 188]. A questo punto, il motore attiva l'azione di rotazione del cestello, collegato alla puleggia del motore attraverso una cinghia [188]. Nel frattempo, il termostato misura la temperatura dell'acqua alimentata e, se questa è inferiore al valore desiderato, attiva la resistenza elettrica, immersa nella vasca, che riscalda l'acqua fino a quando lo stesso termostato non rileva che è stata raggiunta la temperatura desiderata e invia l'apposito segnale [188]. La circolazione dell'acqua durante le diverse fasi del ciclo è possibile grazie alla presenza della pompa, che ne consente anche lo scarico attraverso l'apposito tubo durante la fase della centrifuga [180]. Prima di essere scaricata, l'acqua passa attraverso un filtro piuttosto grossolano utile a trattenere solo i residui e gli oggetti di maggiori dimensioni ed evitare che essi raggiungano la pompa compromettendone il funzionamento [174].

Nelle vecchie lavatrici il filtro presentava una struttura reticolata che, oltre a fermare i corpi estranei, tratteneva anche i pelucchi della biancheria impedendo appunto che questi ostruissero la pompa, inizialmente meno performante. Le pompe di scarico odierne sono più potenti e possono espellere autonomamente i pelucchi senza subire alcun danno, pertanto il filtro è stato ripensato per fermare solo gli oggetti più grandi, che in realtà sono sempre più spesso trattenuti già all'interno del cestello grazie a fori di dimensioni sempre più piccole. Per le sue caratteristiche, il filtro moderno è detto autopulente [189]. È dunque interessante rilevare come, in questo caso, lo sviluppo tecnologico non abbia seguito una direzione ecosostenibile, e anzi abbia compiuto un passo indietro in questo senso: i filtri più antichi erano di fatto in grado di trattenere le microfibre rilasciate e dunque non restava che occuparsi della loro pulizia nel modo corretto, sebbene non fosse questo l'obiettivo per cui erano stati progettati ed è ragionevole pensare che le efficienze di filtrazione potessero non raggiungere livelli soddisfacenti. In ogni caso, sia nei modelli più recenti sia in quelli più datati, il filtro è solitamente posizionato nella parte inferiore della lavatrice e reso accessibile da parte dell'utente tramite un'apposita apertura sulla facciata anteriore. Tuttavia, anche a questo proposito, non mancano esempi innovativi e distintivi: in alcuni modelli di lavatrici Electrolux il filtro è inserito all'interno del cestello, soluzione che potrebbe implicare un maggiore stimolo alla sua pulizia, essendo in una posizione più comoda e agevole da raggiungere, e che evita la fuoriuscita di acqua al momento della pulizia [190].

Dalla loro affermazione alla fine degli anni Cinquanta, il design di base delle lavatrici automatiche è rimasto pressoché invariato ma numerosi sono stati i miglioramenti compiuti da quei primi elettrodomestici, su diversi fronti: da un lato l'innovazione tecnologica dell'elettrodomestico stesso, ai cui esempi sopracitati si possono aggiungere l'incremento della capacità del cestello e della velocità di rotazione, che riduce il tempo di asciugatura e il consumo energetico, dall'altro lato la riduzione dei costi di produzione e l'aumento dell'affidabilità, solo per citarne alcuni [173]. In tempi più recenti, essendo ormai consolidate la tecnologia e le configurazioni, la competitività dei diversi produttori risiede nel prezzo e nella affidabilità del prodotto; inoltre, con la crescente attenzione verso le tematiche ambientali, si punta alla produzione di elettrodomestici più sostenibili, caratterizzati da un minore consumo di risorse, cioè energia, acqua e detersivi, che sono risultati i fattori di maggiore impatto ambientale dall'analisi del ciclo vita, senza ovviamente compromettere la qualità della pulizia. Inoltre, come già detto, il corretto dosaggio dei detersivi è fondamentale per garantire la corretta pulizia senza sprecare né acqua né detersivo; sebbene sembri banale, il dosaggio ottimale dipende in realtà da una serie di fattori, non sempre tenuti in considerazione né facili da valutare, quali la durezza dell'acqua, il grado di sporco, il tipo di tessuto, il carico e le dimensioni della lavatrice [172]. Con questi scopi, sono già presenti sul mercato lavatrici capaci di regolare la quantità di acqua e di detersivo in base al carico e al livello e al tipo di sporco, e addirittura stanno iniziando a comparire i primi esemplari in grado di dosare automaticamente il detersivo, prelevato da un apposito serbatoio con capacità sufficiente per diversi lavaggi [173, 184, 185, 191, 192]. Questo tipo di regolazione si inserisce peraltro all'interno della tendenza generale di utilizzare l'intelligenza artificiale per rendere i dispositivi elettrici e meccanici sempre più "intelligenti".

Su altri fronti, si stanno sviluppando sistemi integrati di addolcimento dell'acqua, rimuovendo sostanze dannose per gli indumenti e per gli elettrodomestici; le lavatrici Aeg sono le prime, e attualmente le uniche, presenti sul mercato con questo tipo di tecnologia, basata su un sistema di filtrazione a scambio ionico [193]. Esempi di innovazione tecnologica più spinta riguardano invece il tentativo di condurre l'elettrolisi dell'acqua nella lavatrice per produrre ossigeno attivo e ioni ipoclorito per pulire e deodorizzare gli indumenti, o ancora le lavatrici che lavano con l'aiuto di

bolle d'aria, alle quali si mescola il detersivo creando una schiuma e producendo bolle detergenti che penetrano nei tessuti più rapidamente del detersivo concentrato, aumentando così l'efficienza del lavaggio a bassa temperatura [194]. Innovazioni più radicali sono quelle che puntano a sviluppare lavatrici in grado di lavare senza l'utilizzo di detersivi o addirittura senza l'impiego di acqua, o comunque riducendone drasticamente la quantità [173].

Ai progressi che riguardano l'elettrodomestico si accompagnano poi quelli dei detersivi, soggetti a continui miglioramenti per limitarne l'impatto ambientale e per aumentarne l'efficienza di rimozione dello sporco anche a basse temperature, in modo da ridurre il consumo elettrico legato al riscaldamento dell'acqua [173].

A queste novità potrebbe, e dovrebbe, aggiungersi, nei prossimi anni, l'introduzione di sistemi di intercettazione delle microfibre.

V. 4 Integrazione del sistema di agglomerazione delle microplastiche

Sulla base dei risultati ottenuti dall'attività sperimentale e presentati in questo lavoro di Tesi, il metodo di agglomerazione delle microplastiche è stato pensato per operare in abbinamento ad un appropriato sistema di filtrazione delle stesse. La "lavatrice del futuro" sarà dunque dotata di due dispositivi distinti con l'obiettivo di intercettare le microfibre rilasciate durante il lavaggio degli indumenti: un sistema filtrante, che cattura le microfibre presenti nell'acqua di scarico, e un sistema compattante, che agglomera queste microfibre per consentirne uno smaltimento sicuro. Il sistema filtrante dovrebbe essere in grado di lavorare per un numero elevato di cicli; una volta raggiunta la saturazione, la capacità filtrante è ripristinata grazie ad un getto d'acqua, che raccoglie le microfibre intercettate e le porta via con sé. Questo volume d'acqua non è ovviamente scaricato all'esterno della lavatrice, ma è invece indirizzato verso la sezione di agglomerazione: una apposita camera riceve il flusso di acqua concentrata con microfibre, l'acqua è scaldata fino alla temperatura desiderata e si aggiunge quindi la sostanza gelificante in polvere, che viene disciolta tramite agitazione in pochi minuti. Dal punto di vista esecutivo, sarebbe probabilmente risultato più conveniente utilizzare la soluzione gelificante già pronta per la pulizia del filtro, eliminando la necessità di condurre l'agitazione all'interno dell'elettrodomestico, tuttavia l'elevata viscosità della soluzione renderebbe difficoltoso il suo trasporto nelle tubazioni e la gelificazione dopo il raffreddamento potrebbe ostruire le tubazioni nonché il dispositivo filtrante, ragion per cui questa possibilità è stata scartata.

A questo punto, il dispositivo di agglomerazione si differenzia a seconda che si intenda impiegare l'alginato di sodio o la κ -carragenina. Nel caso in cui si scelga l'alginato di sodio, esso deve reagire con la soluzione di lattato di calcio: si rende quindi necessaria la presenza di un secondo canale di accesso per l'introduzione della soluzione salina, ma anche un canale per lo scarico del liquido residuo. Al contrario, nel caso in cui si scelga la κ -carragenina, questi canali non sono necessari. In entrambi i casi, al termine della reazione, la camera di aggregazione, costruita come un cassetto estraibile, consente di accedere facilmente all'agglomerato per raccoglierlo e smaltirlo.

Per provare la validità del metodo, sviluppato con successo in laboratorio, si è deciso di realizzare una *proof of concept*, ossia una dimostrazione di fattibilità, attraverso un sistema ad azionamento manuale, dunque ancora lontano da un prototipo automatico inseribile all'interno dell'elettrodomestico, ma già pensato per essere poi facilmente adattato ad esso.

Il dispositivo è stato realizzato dal laboratorio R&D di Rold ed è costituito da una scatola in plexiglas cubica di 10 cm di lato, all'interno della quale è posizionato il cassetto estraibile in cui avviene l'agglomerazione; il cassetto è realizzato in ABS per poter funzionare anche a 70 °C,

temperatura massima a cui deve essere scaldata l'acqua per la dissoluzione degli idrocolloidi. La scatola esterna è dunque dotata di una faccia laterale apribile per consentire l'estrazione del cassetto e di due aperture sulla faccia superiore per l'introduzione dei reagenti. I componenti e le principali quote sono riportati, rispettivamente, in **Figura V.4** e **Figura V.5**.

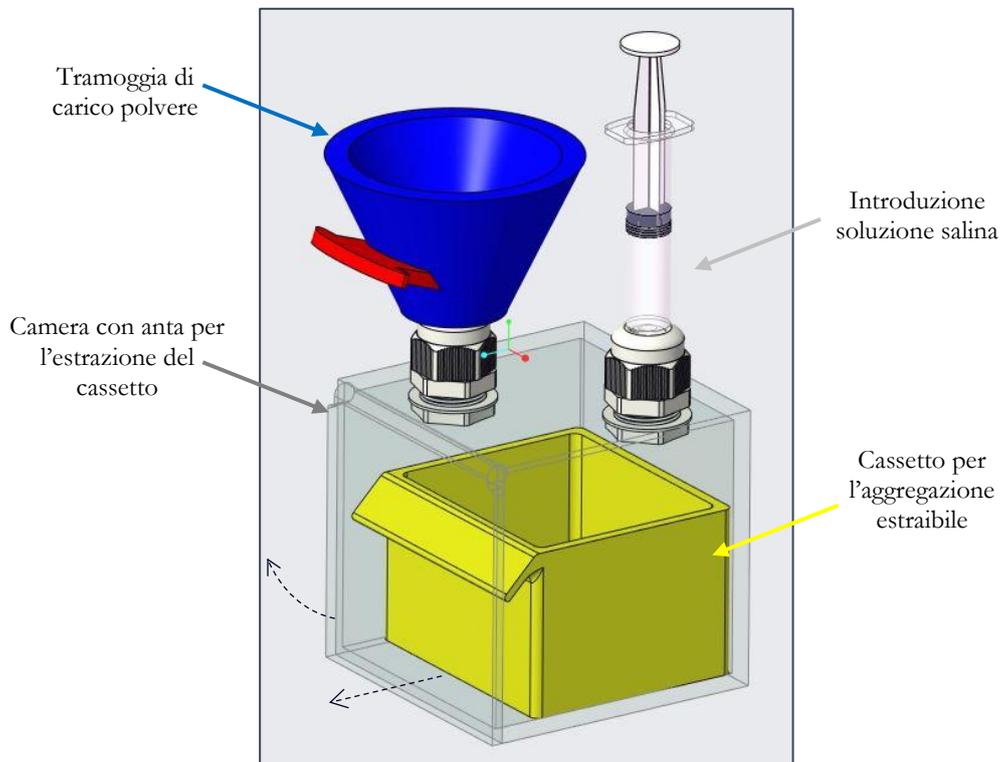


Figura V.4 - *schema generale del dispositivo e principali componenti*

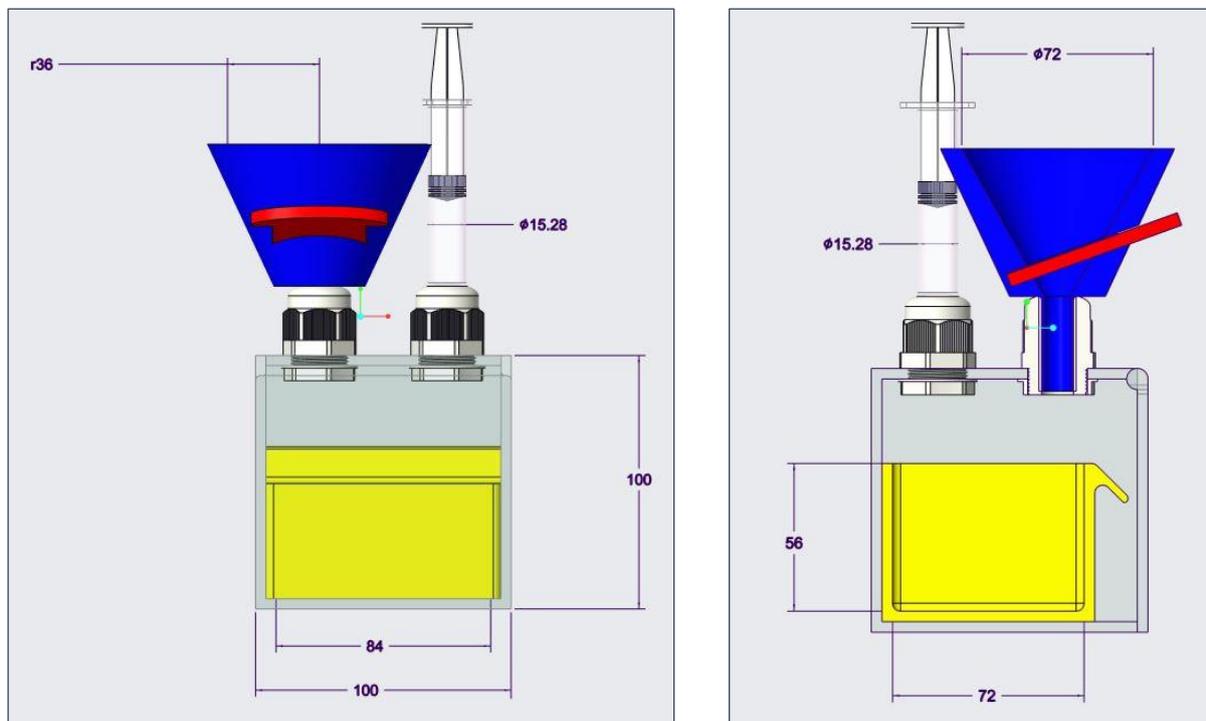


Figura V.5 - *viste a) frontale e b) laterale del dispositivo con le principali quote*

VI. Conclusioni e prospettive future

Nel presente lavoro di Tesi, è stato sviluppato un innovativo metodo di agglomerazione delle microplastiche, pensato per essere integrato all'interno delle lavatrici domestiche in risposta al regolamento della Commissione europea che prevede la necessità di valutare, entro il 2025, la fattibilità e l'adeguatezza di nuove specifiche all'interno delle lavatrici volte a ridurre le microplastiche nell'acqua in uscita. Le lavatrici rappresentano infatti una delle principali fonti di emissioni di microplastiche contribuendo così ad uno dei più gravi problemi ambientali odierni.

Il metodo presentato è il primo del suo genere e prevede l'utilizzo di gelificanti alimentari – alginato di sodio o κ -carragenina – per creare un agglomerato solido contenente le microfibre, agevolandone lo smaltimento e scongiurando eventuali successivi rilasci involontari nell'ambiente. Tuttavia, molte sono ancora le prove da superare prima di poter rendere questo sistema effettivamente operativo all'interno degli elettrodomestici: l'efficacia del metodo è stata provata solo in laboratorio, dunque il livello di maturità tecnologica è ancora basso. Dopo la dimostrazione di fattibilità, la procedura dovrà essere automatizzata e ottimizzata, dal punto di vista del design e dei componenti nonché dei reagenti: per le prove condotte in laboratorio si è sempre utilizzata una quantità di fibre corrispondente a quella rilasciata in media da un solo lavaggio, ma per essere conveniente, l'agglomerazione dovrebbe essere effettuata con le fibre raccolte da un maggior numero di lavaggi, impiegando la minore quantità possibile di reagenti. Inoltre, alcune valutazioni andrebbero fatte anche sulla stabilità dell'agglomerato dopo lo smaltimento, per accertarsi che con il tempo esso non si degradi rilasciando le microfibre, soprattutto nel caso in cui sia smaltito in discarica: in questo caso infatti le microfibre potrebbero contaminare il terreno e di conseguenza eventuali corsi d'acqua o coltivazioni nelle vicinanze. D'altra parte, si potrebbe addirittura valutare la possibilità di recuperare e riciclare gli agglomerati prodotti, nel rispetto di un modello di economia circolare a cui occorre puntare per una maggiore sostenibilità.

Ad ogni modo, i risultati ottenuti dalla sperimentazione sono indubbiamente promettenti: l'efficienza di trattenimento è risultata essere maggiore del 90% con l'alginato di sodio, arrivando perfino a superare il 99% con la κ -carragenina. Per via della più elevata efficienza, ma anche per la maggiore semplicità, e dunque economicità, del sistema, la κ -carragenina sembra essere la scelta migliore tra i reagenti testati.

Dunque, il metodo presentato rappresenta sicuramente una valida soluzione per la riduzione dell'inquinamento ambientale da microplastiche.

VII. Riferimenti

- [1] UNEP, «Single-use plastics: a Roadmap for Sustainability», 2018.
- [2] PlasticsEurope, «Plastics – the Facts 2019; An analysis of European plastics production, demand and waste data», 2019.
- [3] PlasticsEurope, «Plastics – Compelling facts about plastics, An analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in Europe», 2008.
- [4] PlasticsEurope, «Plastics – the Facts 2020; An analysis of European plastics production, demand and waste data», 2020.
- [5] R. C. Thompson et al., «Our plastic age», *Philosophical transactions*, vol. 364, pp. 1973-1976, 2009.
- [6] R. Geyer et al., «Production, use, and fate of all plastics ever made», *Science Advances*, 2017.
- [7] GESAMP, «Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment», 2015.
- [8] «NOAA's National Ocean Service», [Online]. Available: <https://oceanservice.noaa.gov/facts/microplastics.html>. [Consultato il giorno 20.10.2020].
- [9] IUCN, «Primary microplastics in oceans: a global evaluation of sources», 2017.
- [10] «globalgeografia», [Online]. Available: <https://www.globalgeografia.com/mondo/oceani.htm>. [Consultato il giorno 28.10.2020].
- [11] A. Thompson, «Scientific American», 13 agosto 2018. [Online]. Available: <https://www.scientificamerican.com/article/microplastics-earth-has-a-hidden-plastic-problem-mdash-scientists-are-hunting-it-down/>. [Consultato il giorno 17.10.2020].
- [12] R. C. Thompson e e. al., «Lost at sea: where is all the plastic? », *Science*, vol. 304, p. 838, 2004.
- [13] S. Freeman et al., «Between source and sea: The role of wastewater treatment in reducing marine microplastics», *Elsevier*, vol. 166, 2020.
- [14] J. R. Jambeck et al., «Plastic waste inputs from land into the ocean», *Science*, vol. 347, n. 6223, 2015.
- [15] S. B. Borrelle et al., «Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution», *Science*, vol. 369, pp. 1515-1518, 2020.
- [16] WEF, «The new plastics economy - Rethinking the future of plastics», World Economic Forum, 2016.
- [17] «Marine Debris Program», [Online]. Available: <https://marinedebris.noaa.gov/info/patch.html>. [Consultato il giorno 17.10.2020].
- [18] «The Garbage Patch State», [Online]. Available: <http://www.garbagepatchstate.org/web/index.php>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [19] E. Esen, «Apogeo Spatial», 12 giugno 2020. [Online]. Available: <http://apogeospatial.com/garbage-patches-in-the-oceans/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [20] «The OceanCleanup», [Online]. Available: <https://theoceancleanup.com/great-pacific-garbage-patch/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [21] «PlasticsOEP», [Online]. Available: <https://plasticsoep.sites.uu.nl/en/what-is-plastic-soup/>. [Consultato il giorno 30.12.2020].
- [22] «Enciclopedia Juridica», [Online]. Available: <http://www.enciclopedia-juridica.com/it/d/mari/mari.htm>. [Consultato il giorno 04.11.2020].
- [23] H. Moora et al., «BLASTIC - Plastic waste pathways into the Baltic Sea: Sources and pathways of marine litter», 2016.

- [24] T. Maes et al., «Below the surface: twenty-five years of seafloor litter monitoring in coastal seas of North West Europe (1992-2017) », *Science of the Total Environment*, vol. 630, pp. 790-798, 2018.
- [25] S. Miladinova et al., «Identifying distribution and accumulation patterns of floating marine debris in the Black Sea», *Marine Pollution Bulletin*, vol. 153, n. 110964, 2020.
- [26] E. Marti et al., «Low Abundance of Plastic Fragments in the Surface Waters of the Red Sea», *Frontiers in Marine Science*, vol. 4, n. 333, 2017.
- [27] «Zenbird», [Online]. Available: <https://zenbird.media/marine-plastic-waste-in-japan-and-how-we-can-stop-it/>. [Consultato il giorno 04.11.2020].
- [28] «MarineDebrisProgram», [Online]. Available: <https://marinedebris.noaa.gov/gulf-mexico>. [Consultato il giorno 04.11.2020].
- [29] A. Còzar et al., «Plastic Accumulation in the Mediterranean Sea», *Plos One*, 2015.
- [30] M. Eriksen et al., «Plastic pollution in the World's Oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea», *Plos One*, vol. 9, n. 12, 2014.
- [31] Eunomia, «Plastics in the Marine Enviroment», 2016.
- [32] J. Barrett et al., «Microplastic pollution in deep-sea sediments from the Great Australian Bight», *frontiers in Marine Science*, vol. 7, 2020.
- [33] L. Lebreton et al., «A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean», *Nature*, 2019.
- [34] M. Egger et al., «First evidence of plastic fallout from the North Pacific Garbage Patch», *Science*, 2020.
- [35] I. A. Kane et al., «Seafloor microplastic hotspots controlled by deep-sea circulation», *Science*, vol. 368, pp. 1140-1145, 2020.
- [36] A. M. Young et al., «Characterization of microplastic and mesoplastic debris in sediments from Kamilo Beach and Kahuk Beach, Hawai'i», *Marine Pollution Bulletin*, vol. 113, pp. 477-482, 2016.
- [37] M. Bergmann et al., «White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic», *Science Advances*, vol. 5, 2019.
- [38] J. Brahney et al., «Plastic rain in protected areas of the United States», *Science*, vol. 368, pp. 1257-1260, 2020.
- [39] A. L. Lusher et al., «Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples», *Nature*, 2015.
- [40] I. Peeken et al., «Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic», *Nature Communications*, vol. 9, 2018.
- [41] «No plastic in nature: assessing plastic ingestion from nature to people», WWF, 2019.
- [42] C. M. Rochman et al., «Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption», *Nature*, vol. 5, 2015.
- [43] L. V. Cauwenberghe et al., «Microplastics in bivalves cultured for human consumption», *Environmental Pollution*, vol. 193, pp. 65-70, 2014.
- [44] M. L. Taylor et al., «Plastic microfibre ingestion by deep-sea organisms», *Nature*, vol. 6, 2016.
- [45] R. Picheta, «CNN» 30 giugno 2019. [Online]. Available: <https://edition.cnn.com/2019/07/30/health/seabirds-plastic-pollution-health-problems-scli-intl/index.html>. [Consultato il giorno 29.10.2020].
- [46] A. Martins et al., «Transgenerational effects and recovery of microplastics exposure in model populations of the freshwater cladoceran *Daphnia magna* Straus», *Science of the Total Environment*, Vol. 631-632, pp. 421-428, 2018.

- [47] J. B. Lamb et al., «Plastic waste associated with disease on coral reefs», *Science*, vol. 359, pp. 460-462, 2018.
- [48] E. Bergami et al., «Plastics everywhere: first evidence of polystyrene fragments inside the common Antarctic collembolan *Cryptopygus antarcticus*», *The Royal Society Publishing*, vol. 16, 2020.
- [49] «Treccani», [Online]. Available: <https://www.treccani.it/vocabolario/filtratore/>. [Consultato il giorno 30.10.2020].
- [50] G. Oliveri Conti et al., «Micro- and nano-plastics in edible fruit and vegetables. The first diet risks assessment for the general population», *Environmental Research*, vol. 187, 2020.
- [51] D. Schymanski et al., «Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water», *Water Research*, vol. 129, pp. 154-162, 2018.
- [52] P. Zuccarello et al., «Exposure to microplastics (<10µm) associated to plastic bottles mineral water consumption: The first quantitative study», *Water Research*, vol. 157, pp. 365-371, 2019.
- [53] S. A. Mason et al., «Synthetic polymer contamination in bottled water», *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, 2018.
- [54] M. Kosuth et al., «Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt», *Plos One*, 2018.
- [55] A. Karami et al., «The presence of microplastics in commercial salts from different countries», *Nature*, vol. 7, 2017.
- [56] D. Yang et al., «Microplastic pollution in table salts from China», *Environmental Science & Technology*, vol. 49, pp. 13622-13627, 2015.
- [57] R. Dris et al., «Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment?», *Marine Pollution Bulletin*, vol. 104, pp. 290-293, 2016.
- [58] B. Roblin et al., «Ambient atmospheric deposition of anthropogenic microfibers and microplastics on the western periphery of Europe (Ireland)», *Environmental Science & Technology*, vol. 54, pp. 11100-11108, 2020.
- [59] «Declaration of the Global Plastics Associations for Solutions on Marine Litter», Marine Litter Solutions, 2016.
- [60] N. Evangelidou et al., «Atmospheric transport is a major pathway of microplastics to remote regions», *Nature*, vol. 11, n. 3381, 2020.
- [61] R. Dris et al., «A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments», *Environmental Pollution*, vol. 221, pp. 453-458, 2017.
- [62] J. C. Prata et al., «Airborne microplastics: consequences to human health?», *Environmental Pollution*, vol. 234, pp. 115-1126, 2018.
- [63] S. L. Wright et al., «Plastic and human health: a micro issue?», *Environmental Science & Technology*, vol. 51, pp. 6634-6647, 2017.
- [64] A. Ragusa et al., «Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta», *Environmental International*, vol. 146, 2021.
- [65] J. Boucher et al., «The marine plastic footprint: toward a science-based metric for measuring marine plastic leakage and increasing the materiality and circularity of plastic», IUCN, 2020.
- [66] «Quantis», [Online]. Available: <https://quantis-intl.com/strategy/collaborative-initiatives/plastic-leak-project/>. [Consultato il giorno 06.11.2020].
- [67] «MarILCA», [Online]. Available: <https://marilca.org/>. [Consultato il giorno 06.11.2020].
- [68] «Analysis and prevention of microplastics pollution in water: current perspectives and future directions», *ACS Omega*, vol. 4, pp. 6709-6719, 2019.

- [69] A. Jahnke et al., «Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment», *Environmental Science & Technology*, vol. 4, pp. 85-90, 2017.
- [70] «4Ocean», [Online]. Available: <https://www.4ocean.com/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [71] «TheSeaCLEaners», [Online]. Available: <https://www.theseacleaners.org/en>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [72] «TheOceanCleanup», [Online]. Available: <https://theoceancleanup.com/oceans/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [73] «SeabinProject», [Online]. Available: <https://seabinproject.com/the-seabin-v5/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [74] «JamesDysonAward», [Online]. Available: <https://www.jamesdysonaward.org/IT/2020/project/cloud-of-sea/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [75] Available: <https://www.mol.co.jp/en/pr/2020/20078.html>. [Consultato il giorno 30.12.2020].
- [76] L. C. M. Lebreton et al., «River plastic emissions to the world's oceans», *Nature*, vol. 8, n. 15611, 2017.
- [77] «TheOCeanCleanup», [Online]. Available: <https://theoceancleanup.com/rivers/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [78] «Berky», [Online]. Available: <https://garbage-boat.com/en/>. [Consultato il giorno 22.11.2020].
- [79] «SeaDefenceSolutions», [Online]. Available: <https://www.seadefencesolutions.com/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [80] «Castalia», [Online]. Available: <https://lnx.castalia.it/it/castalia-presenta-progetto-plastic-sea-sweeper-alla-fiera-ecomondo-2016/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [81] «Allseas», [Online]. Available: <https://allseas.com/allseas-river-plastics-removal-project/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [82] «CleanCurrentsCoalition», [Online]. Available: <https://cleancurrentscoalition.org/coalition-projects/>. [Consultato il giorno 02.11.2020].
- [83] Available: <https://thegreatbubblebarrier.com/en/>. [Consultato il giorno 30.12.2020].
- [84] «Ec.Europa», [Online]. Available: https://ec.europa.eu/environment/marine/good-environmental-status/descriptor-10/index_en.htm. [Consultato il giorno 21.10.2020].
- [85] C. Xu et al., «Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment?», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 400, n. 123228, 2020.
- [86] L. Nizzetto et al., «Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, pp. 10777-10779, 2016.
- [87] A. Machado et al., «Impacts of microplastics on the soil biophysical environment», *Environmental Science & Technology*, vol. 52, pp. 9656-9665, 2018.
- [88] Z. Zhang et al., «Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review», *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, n. 122955, 2020.
- [89] «MarineLitterSolutions», [Online]. Available: <https://www.marinelittersolutions.com/about-us/joint-declaration/>. [Consultato il giorno 03.11.2020].
- [90] «OperationCleanSweep», [Online]. Available: <http://www.opcleansweep.eu/the-program/>. [Consultato il giorno 03.11.2020].
- [91] «TyreAndRoadWear», [Online]. Available: <https://www.tyreandroadwear.com/>. [Consultato il giorno 03.11.2020].

- [92] «JamesDysonAward», [Online]. Available: <https://www.jamesdysonaward.org/it-IT/2020/project/the-tyre-collective/>. [Consultato il giorno 03.11.2020].
- [93] «BeatTheMicroBead», [Online]. Available: <https://www.beatthemicrobead.org/impact/global-impact/>. [Consultato il giorno 06.11.2020].
- [94] «EC.Europa», [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/>. [Consultato il giorno 06.11.2020].
- [95] S. Bintein, «Intentionally added microplastics in products», Amec Foster Wheeler, 2017.
- [96] «Treccani», [Online]. Available: <https://www.treccani.it/enciclopedia/tessuto>. [Consultato il giorno 15.11.2020].
- [97] «AssoFibre», [Online]. Available: <http://www.assofibre.it/assofibre/home.nsf/0/E0785D41D27C6EE3C125702800358E89?OpenDocument>. [Consultato il giorno 16.11.2020].
- [98] S. Zhao et al., «Microscopic anthropogenic litter in terrestrial birds from Shanghai, China: not only plastics but also natural fibers», *Science of the Total Environment*, vol. 550, pp. 1110-1115, 2016.
- [99] F. De Falco et al., «Microfiber release to water, via laundering, and to air, via everyday use: A comparison between polyester clothing with differing textile parameters», *Environmental Science & Technology*, vol. 54, pp. 3288-3296, 2020.
- [100] I. N. Napper et al., «Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: effects of fabric type and washing conditions», *Marine Pollution Bulletin*, vol. 112, pp. 39-45, 2016.
- [101] «Position paper - microfiber release from clothes after washing: hard facts, figures and promising solutions», 2017.
- [102] E. Hernandez et al., «Polyester textiles as a source of microplastics from households: a mechanistic study to understand microfiber release during washing», *Environmental Science & Technology*, vol. 51, pp. 7036-7046, 2017.
- [103] B. M. C. Almroth et al., «Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment», *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 1191-1199, 2018.
- [104] F. Belzagui et al., «Microplastics' emissions: microfibers' detachment from textile garments», *Environmental Pollution*, vol. 248, pp. 1028-1035, 2019.
- [105] F. De Falco et al., «The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution», *Nature*, vol. 9, n. 6633, 2019.
- [106] M. R. Kelly et al., «Importance of water-volume on the release of microplastic fibers from laundry», *Environmental Science & Technology*, vol. 53, pp. 11735-11744, 2019.
- [107] Y. Cai et al., «Systematic study of microplastic fiber release from 12 different polyester textiles during washing», *Environmental Science & Technology*, vol. 54, pp. 4847-4855, 2020.
- [108] N. L. Hartline et al., «Microfiber masses recovered from conventional machine washing of new or aged garments», *Environmental Science & Technology*, vol. 50, pp. 11532-11538, 2016.
- [109] «Treccani», [Online]. Available: <https://www.treccani.it/vocabolario/acrilico/>. [Consultato il giorno 11.11.2020].
- [110] L. Yang et al., «Microfiber release from different fabrics during washing», *Environmental Pollution*, vol. 249, pp. 136-143, 2019.
- [111] C. Jonsson et al., «Microplastics shedding from textiles - developing analytical method for measurement of shed material representing release during domestic washing», *Sustainability*, vol. 10, n. 2457, 2018.

- [112] F. De Falco et al., «Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics», *Environmental Pollution*, vol. 236, pp. 916-925, 2018.
- [113] G. Dalla Fontana et al., «Assessment of microplastics release from polyester fabrics: The impact of different washing conditions», *Environmental Pollution*, vol. 264, n. 113960, 2020.
- [114] M. A. Browne et al., «Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks», *Environmental Science & Technology*, vol. 45, pp. 9175-9179, 2011.
- [115] A. Galvao et al., «Microplastics in wastewater: microfiber emissions from common household laundry», *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 26643-26649, 2020.
- [116] «A.I.S.E.'s pan-European habits survey 2020», 2020.
- [117] B. Henry et al., «Microfibres from apparel and home textiles: Prospects for including microplastics in environmental sustainability assessment», *Science of the Total Environment*, vol. 652, pp. 483-494, 2019.
- [118] Regolamento (UE) 2019/2023 della Commissione, del 1 ottobre 2019, che stabilisce specifiche per la progettazione ecocompatibile delle lavatrici per uso domestico e delle lavasciuga biancheria per uso domestico in applicazione della direttiva 2009/125/CE, 2019.
- [119] «United Nations», [Online]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>. [Consultato il giorno 13.11.2020].
- [120] «Filtrob», [Online]. Available: <https://filtrol.net>. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [121] «Report: Filters for washing machines - Mitigation of microplastic pollution», EnviroPlanning, 2018.
- [122] «ParrySound», [Online]. Available: https://www.parrysound.com/community-story/9809236-one-million-microfibres-diverted-program-expands-beyond-parry-sound/?fbclid=iw1tynpbjx1daoqzi c4nhzdxrq4iyfrq_4g02w_z_jwik6wfffa32_ql_oo. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [123] «EnvironmentalEnhancements», [Online]. Available: <https://environmentalenhancements.com/store/>. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [124] «EnvironmentalEnhancements», [Online]. Available: https://environmentalenhancements.com/store/images/Lint_Luv_R_assembly_install_clean_EN G_08_2020.pdf. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [125] «Girlfriend», [Online]. Available: <https://www.girlfriend.com/products/water-filter>. [Consultato il giorno 13.11.2020].
- [126] «PlanetCare», [Online]. Available: <https://www.planetcare.org/it/microplastica>. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [127] «Youtube», [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?time_continue=162&v=RIeggXSPnjc&feature=emb_logo. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [128] «OceanCleanWash», [Online]. Available: <https://www.oceancleanwash.org/>. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [129] «WasMachineFilter», [Online]. Available: <https://www.wasmachinefilter.nl/#contact>. [Consultato il giorno 13.11.2020].
- [130] «TheJamesDysonAward», [Online]. Available: <https://www.jamesdysonaward.org/en-PH/2019/project/eddy/>. [Consultato il giorno 13.11.2020].
- [131] «XerosTech», [Online]. Available: <https://www.xerostech.com/technologies#xfiltra>. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [132] «RothBiz», [Online]. Available: <http://www.rothbiz.co.uk/2020/08/news-7437-xeros-technology-rated-best.html>. [Consultato il giorno 13.11.2020].

- [133] «OceanConference», [Online]. Available: <https://oceanconference.un.org/commitments/?id=15928>. [Consultato il giorno 13.11.2020].
- [134] L. Herweyers et al., «Consumers' perceptions and attitudes toward products preventing microfiber pollution in aquatic environments as a result of the domestic washing of synthetic clothes», *Sustainability*, vol. 12, n. 2244, 2020.
- [135] Available: <https://ib47usoyk47yax6nzbserq-on.driv.tw/FIBIO/services.html>. [Consultato il giorno 14.11.2020].
- [136] «Mimbly», [Online]. Available: <https://www.mimbly.se/products>. [Consultato il giorno 13.11.2020].
- [137] «Cordis Europa», [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/id/101010214/it>. [Consultato il giorno 16.11.2020].
- [138] «guppyfriend», [Online]. Available: <https://en.guppyfriend.com/>. [Consultato il giorno 13.11.2020].
- [139] «CoraBall», [Online]. Available: <https://coraball.com/>. [Consultato il giorno 12.11.2020].
- [140] «LiveFibreFree», [Online]. Available: <https://www.livefibrefree.com/>. [Consultato il giorno 14.11.2020].
- [141] «TheJamesDysonAward», [Online]. Available: <https://www.jamesdysonaward.org/en-US/2017/project/fibrefree/>. [Consultato il giorno 14.11.2020].
- [142] H. K. McIlwraith et al., «Capturing microfibers – marketed technologies reduce microfiber emissions from washing machines», *Marine Pollution Bulletin*, vol. 139, pp. 40-45, 2019.
- [143] I. E. Napper et al., «The efficiency of devices intended to reduce microfibre release during clothes washing», *Science of the Total Environment*, vol. 738, n. 140412, 2020.
- [144] Available: <https://2019.igem.org/Team:Exeter>. [Consultato il giorno 30.12.2020].
- [145] M. Padervand et al., «Removal of microplastics from the environment. A review», *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, pp. 807-828, 2020.
- [146] Y. Akiyama et al., «Acoustic focusing of microplastics in microchannels: a promising continuous collection approach», *Sensors & Actuators: B Chemical*, vol. 304, n. 127328, 2020.
- [147] M. Kiendrebeogo et al., «Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: a case study for polystyrene», *Environmental Pollution*, vol. 269, 2021.
- [148] F. Rhein et al., «Magnetic seeded filtration for the separation of fine polymer particles from dilute suspensions: Microplastics», *Chemical Engineering Science*, vol. 207, pp. 1278-1287, 2019.
- [149] [Online]. Available: [https://abstracts.societyforscience.org/Home/PrintPdf/14829#:~:text=Water%20Using%20Ferr ofluids,-Ferreira%20%20Fionn%20\(School&text=I%20used%20this%20method%20to,was%20 removed%20using%20strong%20magnets](https://abstracts.societyforscience.org/Home/PrintPdf/14829#:~:text=Water%20Using%20Ferr ofluids,-Ferreira%20%20Fionn%20(School&text=I%20used%20this%20method%20to,was%20 removed%20using%20strong%20magnets). [Consultato il giorno 18.12.2020].
- [150] Available: <https://www.fionnferreira.com/about>. [Consultato il giorno 18.12.2020].
- [151] A. F. Herbort et al., «A new approach for the agglomeration and subsequent removal of polyethylene, polypropylene, and mixtures of both from freshwater systems - a case study», *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 15226-15234, 2018.
- [152] K. Schuhen et al., «Technological approaches for the reduction of microplastic pollution in seawater desalination plants and for sea salt extraction», *Plastics in the Environment*, 2018.
- [153] P. Innocenzi et al., «Understanding sol-gel transition through a picture. A short tutorial», *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 94, pp. 544-550, 2020.
- [154] P. Innocenzi et al., *The Sol-to-Gel Transition*, SpringerBriefs in Materials, 2019.
- [155] D. Levy et al., «Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process», in *The Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH, 2015, pp. 3-27.

- [156] S. Banerjee et al., «Food gels: gelling process and new applications», *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 52, n. 4, pp. 334-346, 2012.
- [157] Available: <https://it.quora.com/Cos%C3%A8-il-processo-sol-gel>. [Consultato il giorno 23.11.2020]
- [158] H. Y. Gan et al., «Viscoelasticity», in *Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics*, Springer, 2014.
- [159] P. Burey et al., «Hydrocolloid gel particles: formation, characterization, and application», *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 48, n. 5, pp. 361-377, 2008.
- [160] M. Lahaye et al., «Chemistry and physico-chemistry of phycocolloids», *Cahiers de Biologie Marine*, vol. 42, pp. 137-157, 2001.
- [161] J. M. Thompson et al., *Infrared Spectroscopy*, Pan Stanford Publishing, 2018.
- [162] Available: <https://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html>. [Consultato il giorno 07.03.2021].
- [163] P. J. Larkin et al., *Infrared and Raman Spectroscopy*, 2018.
- [164] A. Subramanian et al., *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*, 2009.
- [165] J. Masura et al., «Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments», NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48, 2015.
- [166] Available: <https://imagej.nih.gov/ij/>. [Consultato il giorno 10.03.2021].
- [167] Available: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>. [Consultato il giorno 07.03.2021].
- [168] Available: <https://spectra.cs.ut.ee/textile-fibres/>. [Consultato il giorno 07.03.2021].
- [169] Available: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/opus-spectroscopy-software.html>. [Consultato il giorno 09.03.2021].
- [170] A. P. Sviridov et al., «Attenuated total reflection Fourier transform infrared and polarization spectroscopy of in vivo human skin ablated, layer by layer, by erbium:YAG laser», *Journal of Biomedical Optics*, vol. 9, n. 4, pp. 820-827, 2004.
- [171] Available: <https://www.smatorino.it/monitoraggio-acque/>. [Consultato il giorno 10.03.2021].
- [172] A. Boyano et al., «Ecodesign and Energy Label for Household Washing machines and washer dryers», JRC Technical Reports, 2017.
- [173] R. Roy et al., «Consumer product innovation and sustainable design: the evolution and impacts of successful products», 2015.
- [174] *ROLD Washing machine overview*.
- [175] Available: <https://www.consumerreports.org/top-load-he-washers/things-to-know-about-high-efficiency-top-loaders/>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [176] Available: <https://ifworlddesignguide.com/entry/281350-colmo-washing-machine>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [177] F. Alfieri et al., «Durability assessment of products: analysis and testing of washing machines», JRC Technical Reports, 2018.
- [178] Available: <https://derinaldisliberato.altervista.org/wp-content/uploads/2020/04/schema-lavatrice.png>. [Consultato il giorno 28.11.2020].
- [179] «Miele», [Online]. Available: <https://www.miele.it/elettrodomestico/1563.htm?info=200003459-ZPV>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [180] «Ariel», [Online]. Available: <https://www.ariel.in/en-in/washing-machine-101/your-guide-to-washing-machines/anatomy-and-parts-explained>. [Consultato il giorno 01.12.2020].

- [181] Available: <https://ifworlddesignguide.com/entry/234389-lightweight-washer>. [Consultato il giorno 13.12.2020].
- [182] «Miele», [Online]. Available: <https://www.miele.it/elettrodomestico/1563.htm?info=200188736-ZPV>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [183] «Samsung», [Online]. Available: <https://www.samsung.com/it/washers-and-dryers/washing-machines/front-load-9kg-white-ww90k6414qw-et/>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [184] «Samsung», [Online]. Available: <https://www.samsung.com/it/campaign/ai-control/>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [185] «Siemens», [Online]. Available: <https://www.siemens-home.bsh-group.com/it/prodotti/lavatrici-asciugatrici/lavatrici>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [186] Available: <https://ifworlddesignguide.com/entry/281778-toshiba-washing-machine>. [Consultato il giorno 14.11.2020].
- [187] Available: <https://ifworlddesignguide.com/entry/274374-hisense-precise-control-washer>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [188] Available: <https://www.elettro-domestici.com/articoli-elettrodomestici.asp?id=286> . [Consultato il giorno 01.12.2020].
- [189] Available: <https://www.whirlpool.it/faq/cosa-si-intende-per-filtro-autopulente>. [Consultato il giorno 15.12.2020].
- [190] Available: <https://www.elettro-domestici.com/articoli-elettrodomestici.asp?id=138>. [Consultato il giorno 15.12.2020].
- [191] «Bosch», [Online]. Available: <https://www.bosch-home.com/it/speciali/cura-del-bucato/idos>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [192] Available: <https://ifworlddesignguide.com/entry/254718-hisense-ai-dispenser-washing-machine>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [193] Available: <https://www.aeg.it/laundry/laundry/washing-machines/>. [Consultato il giorno 14.12.2020].
- [194] «Samsung», [Online]. Available: <https://www.samsung.com/it/washers-and-dryers/washing-machines/front-load-8kg-white-wf80f5e0w4w-et/>. [Consultato il giorno 28.11.2020].