

**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

**Caratterizzazione e Applicazione di Processi  
Idrolitici per la valorizzazione di Scarti Tessili  
provenienti dall'industria del Fast Fashion**



**Relatore**

prof. Debora FINO

**Candidato**

Serena D'ANGELO

Ottobre 2024



*A L., grazie per tutto*



## **Abstract**

La tesi tratta la possibilità di produrre beni di interesse commerciale a partire da scarti del settore tessile. Il fast fashion, letteralmente, moda veloce, è un modello di produzione e vendita caratterizzato dalla produzione di abiti di bassa qualità, venduti a basso prezzo. Il fast fashion si basa sul continuo lancio di nuove collezioni, arrivando anche ad una a settimana, da parte di multinazionali del tessile. A causa della scarsa qualità degli abiti, il tempo che intercorre tra la produzione di questi beni e il loro smaltimento risulta essere molto breve rispetto al tempo di vita di un capo prima dell'avvento del fenomeno. Questo non incrementa unicamente il numero di materie prime richieste, ma anche la quantità e la qualità dei rifiuti generati nella stessa unità di tempo. I rifiuti sono per la maggior parte destinati all'incenerimento o alla discarica. Esistono diverse tecniche per riutilizzare gli scarti di questa filiera come risorse. La valorizzazione può incentrarsi, come affrontato nella tesi, sulla possibilità di degradare i polimeri che compongono gli scarti principali del fast fashion per ottenere i propri monomeri. Un esempio è la produzione del glucosio dal cotone tramite idrolisi. Per diminuire l'impatto ambientale dell'idrolisi sono stati testati differenti pretrattamenti, i quali risultano incrementare la resa dell'idrolisi fino a triplicarla. I pretrattamenti hanno interessato l'utilizzo di basi organiche e inorganiche, consentendo di considerare nella valutazione anche l'impatto ambientale. Sulla base dei risultati di questa analisi e la caratterizzazione dei prodotti ottenuti, è stato possibile svolgere una prima analisi di impatto ambientale relativa al processo di valorizzazione considerato.

## **Abstract**

The thesis addresses the possibility of producing commercially valuable goods from textile industry waste. Fast fashion is a production and sales model characterized by the production of low-quality garments sold at low prices. Fast fashion relies on the continuous release of new collections, sometimes as often as once a week, by multinational textile companies. Due to the poor quality of the garments, the time between their production and disposal is very short. This not only increases the number of raw materials required but also the quantity and quality of waste generated within the same time frame. Most of this waste is destined for incineration or landfills. There are several techniques to reuse waste from this sector as resources. Valorisation can focus, as discussed in the thesis, on the possibility of degrading the polymers that make up the primary waste from fast fashion to obtain their monomers. One example is the production of glucose from cotton through hydrolysis. To reduce the environmental impact of hydrolysis, different pretreatments have been tested, which have been shown to increase the hydrolysis yield by up to three times. The pretreatments involved the use of organic and inorganic bases, allowing the environmental impact to be considered in the evaluation as well. Based on the results of this analysis and the characterization of the products obtained, it was possible to conduct a preliminary environmental impact assessment of the valorisation process considered.

# Indice

Indice delle figure.....	9
Indice delle tabelle .....	12
1. Introduzione: stato dell'arte dell'industria tessile .....	14
1.1 Il <i>fast fashion</i> e la filiera dell'industria tessile.....	14
1.1.1 Composizione dei rifiuti tessili.....	16
1.2 Metodologie sperimentali .....	16
1.2.1 Tecniche di valorizzazione degli scarti tessili .....	16
1.2.2 Tecniche di caratterizzazione.....	28
1.2.3 Scopo della tesi .....	30
2. Materiali e metodi .....	32
2.1 Materiali.....	32
2.2 Pretrattamenti.....	33
2.2.1 Soluzioni per i pretrattamenti.....	33
2.3 Idrolisi acida .....	34
2.3.1 Condizioni e setting di reazione – acido fosforico.....	34
2.3.2 Condizioni e setting di reazione – acido solforico .....	34
2.4 Analisi HPLC .....	35
2.4.1 Preparazione delle rette di taratura HPLC.....	35
3. Analisi dati .....	37
3.1 Approccio chemiometrico all'esplorazione del caso studio .....	37
3.2 Rette di taratura HPLC .....	38
3.3 Fattori di diluizione.....	39
3.4 Deviazione standard.....	40
4. Risultati .....	41
4.1 Spettri HPLC .....	41
4.2 Idrolisi con acido fosforico .....	42
4.3 Idrolisi con acido solforico .....	42
4.3.1 Definizione delle condizioni di reazione ottimali .....	42
4.4 Effetto dei pretrattamenti.....	52
4.4.1 Differenze morfologiche tra campioni pretrattati.....	52
4.4.2 Effetto dei pretrattamenti sulla resa .....	54
4.4.3 Risultati degli esperimenti.....	55
4.4.4 Condizioni ottimali di pretrattamento.....	<b>Errore. Il segnalibro non è definito.</b>

4.4.5 Effetto dell'invecchiamento .....	58
4.4.6 Analisi su altri tessuti .....	61
4.4.7 Considerazioni sulla sostenibilità del processo .....	64
5. Applicazione industriale.....	68
6. Conclusione.....	73
7. Bibliografia.....	74

## Indice delle figure

Figura 1: Ciclo di vita dei rifiuti tessili, da materie prime a rifiuti .....	15
Figura 2: Composizione dei rifiuti tessili .....	16
Figura 3: Meccanismo di reazione dell'idrolisi della cellulosa a glucosio .....	18
Figura 4: Effetto (a) della concentrazione di NaOH nel pretrattamento e (b) del tempo di pretrattamento su un campione sottoposto a idrolisi enzimatica per un numero di giorni variabile da 1 a 5 .....	20
Figura 5: Immagini SEM di un blend cotone/PET 60/40 prima e dopo un pretrattamento con NaOH.....	20
Figura 6: Resa di un'idrolisi acida su campioni di cotone e cotone misto PET, pretrattati (a) con NaOH/Urea, (b) in autoclave, (c) con NaOH 15%, 80°C, 7h, (d) con NaOH 15%, 121°C, 15 minuti ed (e) campioni non pretrattati.....	21
Figura 7: Resa in glucosio dopo l'idrolisi di cotone non pretrattato, svolta nelle condizioni riportate in Tabella 1 .....	22
Figura 8: Percentuale di idrolisi (di cotone non pretrattato) ottenuta con diverse concentrazioni di acido solforico .....	23
Figura 9: Concentrazione di glucosio ottenuta a parità di condizioni da un'idrolisi praticata con acido solforico o acido fosforico, con concentrazione del 2%, temperatura di 140°C e una durata di due ore .....	24
Figura 10: Resa dell'idrolisi enzimatica al variare del pH .....	25
Figura 11: Resa di un'idrolisi enzimatica di cotone dopo 96 ore, al variare del carico di solido .....	26
Figura 12: Evoluzione della concentrazione di glucosio nel tempo durante un'idrolisi enzimatica .....	26
Figura 13: Resa di un'idrolisi enzimatica al variare della temperatura .....	27
Figura 14: Resa di un'idrolisi enzimatica condotta su un campione non trattato, un campione triturato e un campione pretrattato con NaOH e Urea.....	27
Figura 15: Funzionamento schematico di una colonna HPLC.....	30
Figura 16: Cotone bianco non pretrattato.....	32
Figura 17: Cotone bianco triturato .....	32
Figura 18: Essiccatore .....	33
Figura 19: Setting per l'idrolisi acida con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	35
Figura 20: Retta di taratura della colonna HPLC 1 .....	39
Figura 21: Retta di taratura della colonna HPLC 2.....	39
Figura 22: Spettro HPLC di un campione analizzato.....	41
Figura 23: Spettro HPLC di uno dei campioni analizzati, ingrandimento sul picco relativo al glucosio .....	41

Figura 24: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in bottiglie di vetro con acido solforico al 55% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	43
Figura 25: resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro con acido solforico al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	44
Figura 26: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro (su piastre separate) con acido al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	45
Figura 27: Prodotto di un'idrolisi della durata di 1,5 ore, condotta a 40°C, con un upload del 7% (w/v) e una concentrazione di acido solforico del 50% .....	46
Figura 28: Prodotto di un'idrolisi della durata di 1,5 ore, condotta a 40°C, con un upload del 7% (w/v) e una concentrazione di acido solforico del 55% .....	47
Figura 29: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 12% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v) .....	48
Figura 30: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a -20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	49
Figura 31: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a 20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	50
Figura 32: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	51
Figura 33: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	52
Figura 34: Campione pretrattato con 12% (w/v) NaOH, per 6 ore, a -20°C .....	53
Figura 35: Campione pretrattato con 12% (w/v) NaOH, per 6 ore, a -20°C .....	53
Figura 36: Campione pretrattato con 2% (w/v) NaOH e 14% (w/v), per 6 ore, a -20°C..	54
Figura 37: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro (su piastre separate) con acido al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	55
Figura 38: Valutazione dell'andamento delle rese rispetto alle variabili testate .....	57
Figura 39: Superficie di risposta della resa in funzione della concentrazione di urea e della temperatura dell'esperimento .....	58
Figura 40: Resa di campioni pretrattati con una concentrazione di NaOH del 2% e una concentrazione di urea del 14%, per 6 ore, a una temperatura di 20°C, 48 prima dell'idrolisi (Exp28-new) e 3 mesi prima dell'idrolisi (Exp28-old), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v) .....	59
Figura 41: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a -20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 3 mesi .....	60
Figura 42: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a 20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 1 mese.....	60

Figura 43: Campione di cotone bianco polverizzato.....	61
Figura 44: Resa e deviazione standard di campioni tritati (Exp10-tritato) e polverizzati (Exp10-polverizzato) prettattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 12% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v) .....	62
Figura 45: Resa e deviazione standard di campioni tritati (Exp26-tritato) e polverizzati (Exp26-polverizzato) prettattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14%, idrolizzati con acido solforico al 50% (w/v).....	62
Figura 46: Campione di cotone colorato tritato .....	63
Figura 47: Resa e deviazione standard di campioni di cotone bianco (26-bianco) e colorato (26-colorato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 50%.....	64
Figura 48: Campione di cotone colorato idrolizzato.....	64
Figura 49: Processo di produzione del bioetanolo dal mais .....	69
Figura 50: Processo di produzione di etanolo da scarti tessili .....	70

## Indice delle tabelle

Tabella 1: Tecniche di riuso e riciclo degli scarti tessili .....	17
Tabella 2: Diverse condizioni di idrolisi acida con acido solforico .....	22
Tabella 3: Resa di campioni non trattati e pretrattati a confronto, idrolisi condotta con acido fosforico .....	24
Tabella 4: Confronto tra idrolisi acida ed enzimatica .....	28
Tabella 5: Condizioni di reazione testate per l'idrolisi con acido solforico.....	34
Tabella 6: Elenco degli esperimenti selezionati con il metodo del D-optimal.....	38
Tabella 7: Resa di idrolisi eseguita con diverse concentrazioni, temperature e carichi.....	42
Tabella 8: Resa di idrolisi di campioni che hanno subito diversi pretrattamenti alcalini e idrolisi con acido solforico al 55% (w/v) in bottiglie di vetro, a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	43
Tabella 9: Resa di idrolisi di campioni che hanno subito diversi pretrattamenti alcalini e idrolisi con acido solforico al 50% (w/v) in palloni di vetro, a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	44
Tabella 10: Resa di idrolisi di campioni che hanno subito diversi pretrattamenti alcalini e idrolisi con acido solforico al 50% (w/v) in palloni di vetro, su piastre separate, a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	45
Tabella 11: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 12% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v) .....	47
Tabella 12: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 2% (w/v) e urea 14% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v).....	48
Tabella 13: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 2% (w/v) e urea 14% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v).....	48
Tabella 14: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a -20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	49
Tabella 15: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a 20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	50
Tabella 16: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	50
Tabella 17: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v).....	51
Tabella 18: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro (su piastre separate) con acido al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) .....	54
Tabella 19: Risultati di idrolisi condotte su campioni pretrattati, con acido solforico 55% (w/v), 1,5 ore, 40°C, carico del 7% (w/v) .....	56
Tabella 20: Resa di campioni pretrattati con una concentrazione di NaOH del 2% e una concentrazione di urea del 14%, per 6 ore, a una temperatura di 20°C, 48 prima dell'idrolisi (Exp28-new) e 3 mesi prima dell'idrolisi (Exp28-old), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v) .....	59

Tabella 21: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a -20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 3 mesi .....	59
Tabella 22: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a 20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 1 mese.....	60
Tabella 23: Resa e deviazione standard di campioni triturati (Exp10-triturato) e polverizzati (Exp10-polverizzato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 12% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v) .....	61
Tabella 24: Resa e deviazione standard di campioni triturati (Exp26-triturato) e polverizzati (Exp26-polverizzato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14%, idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v).....	62
Tabella 25: Resa e deviazione standard di campioni di cotone bianco (26-bianco) e colorato (26-colorato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 50%.....	63
Tabella 26: Perdita di massa dopo il pretrattamento .....	66

# 1. Introduzione: stato dell'arte dell'industria tessile

## 1.1 Il *fast fashion* e la filiera dell'industria tessile

Il *fast fashion*, letteralmente, *moda veloce*, è un modello di produzione e vendita caratterizzato dalla produzione di abiti di bassa qualità, venduti a basso prezzo. Il *fast fashion* si basa sul continuo lancio di nuove collezioni, arrivando anche ad una a settimana, da parte di multinazionali del tessile come, ad esempio, Zara o Shein. Il fenomeno si è sviluppato negli ultimi decenni a livello globale e incentra la sua produzione nei Paesi del Terzo Mondo o in via di sviluppo, in cui gli operai, per lo più donne e minori in stato di estrema povertà, vengono costretti a lavorare in condizioni di scarsa igiene e sicurezza. Alcuni fenomeni drammatici hanno portato alla definizione del concetto di fast fashion e dei suoi effetti, come ad esempio il crollo del Rana Plaza del 2013 a Dacca, in Bangladesh. L'edificio rappresentava la sede operativa di grandi colossi della moda, tra cui Benetton, Zara, Mango e Pirmark. Esso non presentava i requisiti strutturali per sostenere le vibrazioni delle macchine da cucire, e l'utilizzo improprio e intensivo ne ha causato il crollo. L'episodio è considerato come una delle catastrofi più gravi mai registrate nel settore tessile, perché ha causato la morte di 1134 persone [1].

È possibile individuare diverse fasi del ciclo di produzione dei vestiti, ognuna caratterizzata da un differente impatto ambientale: sviluppo del design, produzione delle materie prime, preparazione dei materiali, manifattura, trasporto, vendita, uso dei consumatori e post consumo [2].

La prima fase, quella di sviluppo del design, risulta avere un impatto ambientale non particolarmente elevato [2].

La produzione di materie prime, ad esempio, nel caso del cotone va dalla coltivazione della pianta alla produzione delle fibre. Questa fase è caratterizzata, per le fibre naturali, da un altissimo consumo di acqua, oltre a determinare la deforestazione di ampie zone dell'America meridionale, l'Asia centrale e il Nordafrica [2, 3, 4].

Successivamente, vi è la fase di preparazione dei materiali, costituita principalmente da filatura, tessitura e tintura. La tintura è il passaggio più problematico, sia a causa dell'altissimo utilizzo di acqua, sia per l'inquinamento delle acque (principalmente fluviali) dovuto al rilascio di sostanze coloranti che contengono clorurati, bromurati, ftalati e altre sostanze tossiche, cancerogene o pericolose per l'ambiente [2, 5].

La manifattura consiste nella cucitura dei capi. In questa fase, i principali ostacoli alla sostenibilità sono costituiti dall'alto utilizzo di energia delle macchine da cucire e la produzione di rifiuti solidi, ovvero scarti di tessuto [2].

La produzione dei capi è seguita da una fase dedicata al loro trasporto e smistamento. Essa è diventata particolarmente impattante negli ultimi due decenni per via della liberalizzazione della compravendita del tessile. Ad esempio, l'importazione è passata dal costituire 33% del mercato tessile europeo nel 2004 all'87% nel 2012. Il mercato tessile europeo è dominato dall'importazione da parte di Cina, Vietnam, Bangladesh, Cambogia, India e Turchia [6].

In seguito, vi è la fase di vendita, e poi quella di uso dei consumatori. Anche quest'ultima è insospettabilmente inquinante se si considera il lavaggio dei vestiti, che richiede un considerevole uso di energia elettrica e che causa, nel caso di capi sintetici, il rilascio di microplastiche in acqua, soprattutto se il lavaggio è condotto ad alta temperatura e se il capo è vecchio e consumato [2].

Infine, vi è la fase post consumo. Essa è la fase che presenta la maggiore mole di rifiuti solidi, ed è anche quella per cui le aziende, generalmente, non fanno sforzi in una direzione di maggiore sostenibilità, in quanto non è per loro conveniente né obbligatorio per legge [2].

Considerando tutta la filiera, è stimato che l'industria tessile, tra produzione e trasporto, sia responsabile dell'8-10% della CO<sub>2</sub> globalmente emessa, e consumi 79 trilioni di litri d'acqua all'anno. Essa è inoltre responsabile di circa il 20% dell'inquinamento delle acque, a causa di processi come mordenzatura e tintura, e contribuisce in modo importante all'inquinamento da microplastiche degli oceani [2, 7, 8, 9, 10]. In tutte le fasi della produzione tessile è importante considerare anche il costo umano in termini di salute e sicurezza dei lavoratori e delle lavoratrici che sono spessissimo sfruttati, soprattutto nelle fasi di produzione delle materie prime, preparazione dei materiali e manifattura [2].

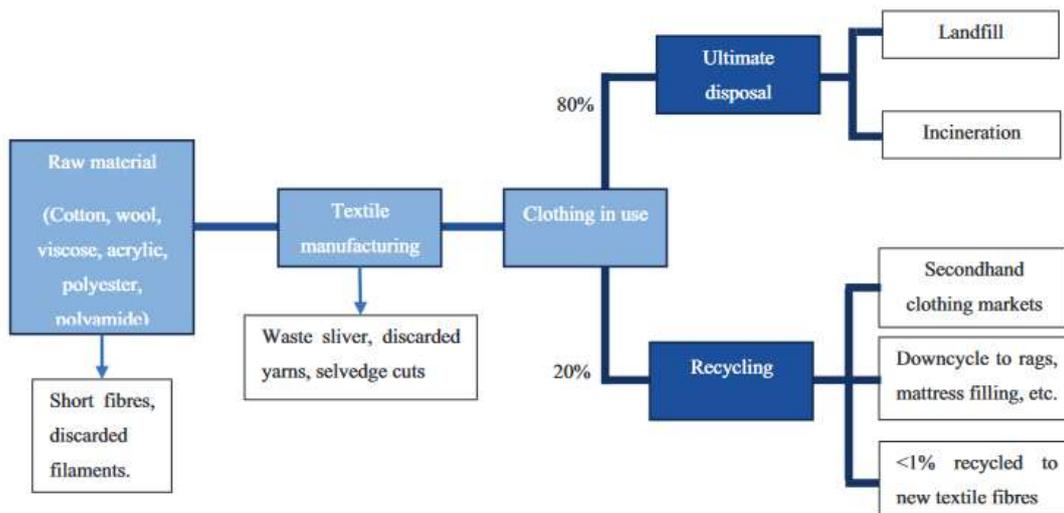


Figura 1: Ciclo di vita dei rifiuti tessili, da materie prime a rifiuti [11]

A causa della scarsa qualità degli abiti, il tempo che intercorre tra la produzione dei capi e il loro smaltimento risulta essere molto breve. Questo non incrementa unicamente il numero di materie prime richieste, ma anche la quantità e la qualità dei rifiuti generati nella stessa unità di tempo. Si è stimato, ad esempio, che oltre 11 milioni di tonnellate all'anno di rifiuti tessili vengano prodotte in USA [12]. Visto l'incremento molto repentino e soprattutto molto recente di questa mole di rifiuti, sono ancora poche le strategie affermate di gestione sostenibile dei rifiuti tessili [2].

Complessivamente, circa il 75-80% dei rifiuti tessili finisce in discarica o incenerito [9], [11]. Questi processi di gestione degli scarti sono responsabili della produzione di alte quantità di gas serra e della degradazione incontrollata dei rifiuti. In discarica, la percolazione di sostanze inquinanti, come coloranti o additivi, può causare la contaminazione del terreno e, a volte, delle falde acquifere [12].

L'agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile porta avanti una politica di riduzione, riutilizzo e riciclo, come strategia per ridurre sostanzialmente il flusso di rifiuti prodotti [13].

Il riutilizzo, nel caso dell'industria tessile, consiste in un secondo utilizzo dei capi nello stesso settore di partenza senza applicare modifiche strutturali. Il riciclo, invece, consiste nel recupero dei materiali utilizzati per produrre i capi, per poi farne altri vestiti o materie prime.

Il riutilizzo, in Italia, viene gestito ad opera delle Onlus che si occupano della raccolta e della consegna degli abiti ai soggetti in stato di necessità; oppure da aziende o singoli che gestiscono

attività dedicate alla vendita di abiti usati. Questa opzione da sola non è in grado di rispondere alla gestione totale dei rifiuti, ma solo di una piccola parte. [9].

Il riciclo a nuovi capi interessa solo l'1% degli scarti tessili, perché le fibre degli scarti tessili sono spesso deteriorate e miste per composizione e per colore, il che rende molto complesso rifilarle [9].

Il riciclo a nuove materie prime interessa principalmente il cotone e il polietilene tereftalato (PET). Dal cotone si possono produrre glucosio e bioetanolo, mentre dal PET generalmente si possono ottenere i suoi monomeri, quali glicole etilenico e acido tereftalico [9, 14]. L'argomento del riciclo sarà ulteriormente approfondito nel capitolo 1.2.

### 1.1.1 Composizione dei rifiuti tessili

Tra le peculiarità che rendono lo scarto tessile così difficile da gestire vi è sicuramente la sua composizione. Esiste infatti un numero estremamente vasto di tipologie di filati che variano a seconda della loro natura (come naturali o sintetici), della loro composizione, oppure a seconda dei trattamenti che subiscono per ottenere determinate caratteristiche e prestazioni. Ad incrementare ulteriormente la difficoltà della loro separazione, oggi molti tessuti vengono ricoperti da strati sottili di altri materiali per ottenere specifiche proprietà come l'impermeabilità, la resistenza al vento, un particolare confort termico o al tatto. La maggior parte dei rifiuti tessili è costituita da fibre miste cotone-pet, in diverse proporzioni. In particolare, il PET e il cotone costituiscono da soli il 76% dei rifiuti tessili [15].

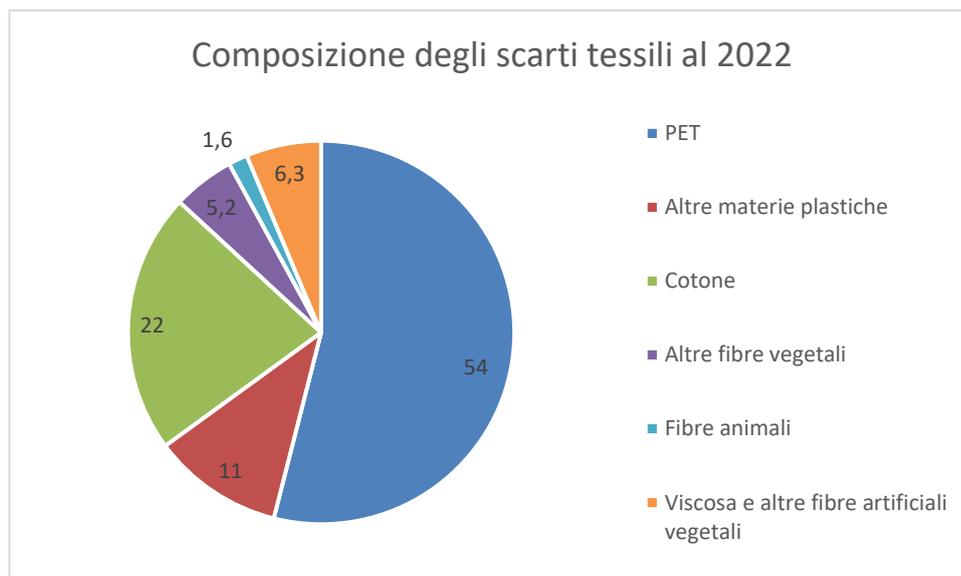


Figura 2: Composizione dei rifiuti tessili [15]

Per questa ragione, concentrarsi sulla valorizzazione di tessuti composti da questi due polimeri risulta un buon punto di partenza per una gestione più efficiente dei rifiuti tessili.

## 1.2 Metodologie sperimentali

### 1.2.1 Tecniche di valorizzazione degli scarti tessili

La valorizzazione, o riciclo, consiste nell'applicazione di processi che permettano di ottenere materiali utili come materie prime dello stesso o di altri settori produttivi, o prodotti già di interesse commerciale. Le statistiche sopracitate dimostrano l'incremento degli scarti nel settore tessile, e le tecniche di valorizzazione sono una delle possibili strategie per diminuire la portata di questi rifiuti.

<b>Riuso</b>	<b>Riciclo</b>
Onlus	Ri-filatura delle fibre
Negozi di <i>second-hand</i>	Incenerimento con recupero termico
	Pirolisi
	Gassificazione
	Idrolisi

*Tabella 1: Tecniche di riuso e riciclo degli scarti tessili*

Una possibile tecnica per il riciclo degli scarti tessili consiste nella rifilatura per la destinazione degli scarti alla produzione di nuove fibre. Questa tecnica non richiede alcun processo chimico, e ha quindi un basso dispendio energetico e di materie prime. I limiti principali di questa opzione sono due: lo stato delle fibre, che risultano spesso usurate, e la varietà molto ampia di tipologie di fibre e di colori, che spesso non sono separati nel momento in cui i capi vengono gettati. Di conseguenza, dall'operazione di rifilatura, si ottengono spesso filati dalla consistenza e dall'aspetto non piacevoli e uniformi. Fino a pochi anni fa, i tessuti riciclati erano generalmente utilizzabili solo per prodotti di valore basso, come ad esempio rivestimenti isolanti o la parte inferiore di tappeti o moquette. Oggi esistono alcune realtà, come ad esempio Rifò, che si occupano della separazione dei capi e della ri-filatura a nuovi abiti, principalmente maglieria [9, 16].

Un'altra possibile modalità di riciclo studiata è la pirolisi, ovvero la decomposizione termica in assenza di ossigeno. Il cotone degli scarti tessili può essere sottoposto a pirolisi per ottenere biocarburanti, quindi un prodotto finito dalle numerose applicazioni. Purtroppo, il biocarburante da scarti tessili ha un potere calorifico basso rispetto ad altri carburanti [17]. Tramite la pirolisi è anche possibile convertire gli scarti di tessuto acrilico in carboni attivi [18].

La gassificazione è un'altra decomposizione termica a cui possono essere sottoposti gli scarti tessili; in questo caso, i prodotti ottenuti sono gas combustibili come il metano [19, 20].

Alternativamente, è possibile l'incenerimento con recupero termico. Questa è, al momento, la tecnica di recupero energetico più utilizzata. Dal punto di vista economico risulta conveniente perché gli scarti tessili hanno un potere calorifico più alto rispetto alla media dei rifiuti: 16,05 MJ/kg a fronte di 13,50 MJ/kg. In particolare, il cotone presenta un potere calorifico di 16,80 MJ/kg. Purtroppo, questa operazione è anche caratterizzata dall'emissione di diversi tipi di inquinanti; tra i più pericolosi vi sono il particolato solido o sostanze tossiche e cancerogene come policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF), circa 157,35 pg/g di rifiuti bruciati [19, 20, 21].

Infine, un'opzione molto studiata è l'idrolisi degli scarti tessili. I processi idrolitici si utilizzano per la produzione di molecole semplici, utilizzate come materie prime di altre produzioni. Esempi sono la produzione di glucosio ed etanolo dal cotone, oppure la produzione di bioplastiche come ad esempio PHA e PHB. Il principale difetto di questa opzione è la resa, generalmente bassa se si opera in assenza di pretrattamenti sul tessuto, che possono però risultare dispendiosi di tempo e di risorse [22, 23].

È possibile individuare alcuni step comuni all'idrolisi degli scarti tessili, ovvero una fase di pretrattamento, una di idrolisi e, generalmente, una di fermentazione. Le prime due fasi saranno illustrate nel dettaglio nei capitoli sottostanti. Le fasi non vengono esposte nell'ordine in cui avvengono per semplificare la comprensione dei grafici e delle variazioni della resa di reazione.

Infatti, la verifica dell'efficacia di un pretrattamento è possibile solo valutando la resa che si ottiene alla conclusione dell'idrolisi.

### 1.2.1.1 Idrolisi del cotone

L'idrolisi del cotone è una reazione di depolimerizzazione che consiste nella rottura del legame 1-4  $\beta$  glucosidico della cellulosa, con la conseguente formazione di oligosaccaridi e monosaccaridi come il glucosio [24].

Il cotone utilizzato nei tessuti è costituito all'88-96% in massa da cellulosa [25]. Questo lo rende un'ottima fonte di cellulosa in quanto, normalmente, la biomassa vegetale è costituita solo da un 35-50% in massa di cellulosa, il resto essendo lignina ed emicellulosa [26]. La produzione di glucosio da scarti, generalmente biomassa agricola, è stata molto studiata negli ultimi anni. Gli scarti vegetali sono una potenziale alternativa al mais o alla canna da zucchero nella produzione di bioetanolo, perché non presentano competizione col settore alimentare. Purtroppo, l'alto contenuto di lignina ed emicellulosa degli scarti agricoli rende la resa di questo processo molto bassa [27]. L'utilizzo di scarti a più alto contenuto di cellulosa potrebbe perciò essere risolutivo per questa problematica.

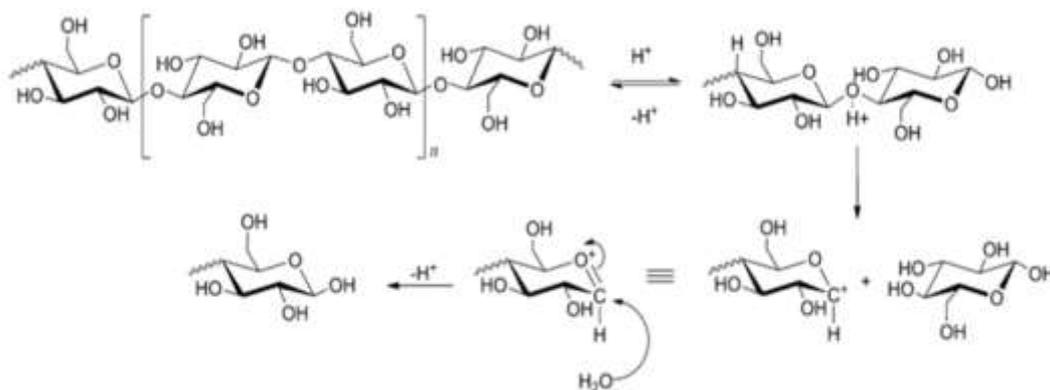
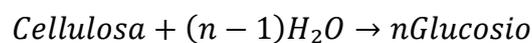


Figura 3: Meccanismo di reazione dell'idrolisi della cellulosa a glucosio [24]

A seconda della natura dell'agente idrolitico è possibile identificare diverse tipologie di idrolisi. Alcuni esempi sono l'idrolisi basica, l'idrolisi idrotermica, l'idrolisi acida e l'idrolisi enzimatica.

L'idrolisi basica è un'idrolisi dove il catalizzatore è rappresentato da una base capace di idrolizzare i legami glucosidici appena descritti. Generalmente sono utilizzate basi forti, come ad esempio l'idrossido di sodio (NaOH), solitamente a concentrazioni 0,01-0,1 M, e temperature comprese tra i 60 e gli 80°C. Le basi forti risultano molto efficienti nella degradazione dei legami di congiunzione tra monomeri. Nei casi in cui, però, esse risultino troppo concentrate, l'idrolisi arriva a interessare anche legami intramolecolari del glucosio. Risulta quindi necessario controllare le condizioni di idrolisi per evitare che una concentrazione troppo elevata della base o una temperatura troppo alta causino questa reazione secondaria indesiderata [28].

L'idrolisi idrotermica è un'idrolisi condotta in acqua, vapore acqueo o soluzioni acquose di alcol etilico, a temperature tra i 280 e i 300°C. La più comune utilizza la cosiddetta *vapor explosion*, che porta a una degradazione molto rapida della cellulosa in sottoprodotti a catena corta. Purtroppo, in questo processo è molto difficile misurare e controllare la frazione di acqua allo stato liquido, e ciò rende il risultato dell'operazione molto imprevedibile [28].

L'idrolisi acida utilizza acidi di facile reperibilità come acido solforico ( $H_2SO_4$ ), acido cloridrico ( $HCl$ ), acido nitrico ( $HNO_3$ ) o acido fosforico ( $H_3PO_4$ ). Questa tecnica, rispetto alle altre citate, risulta più veloce e meno dispendiosa dal punto di vista energetico, ma è caratterizzata da una resa relativamente bassa [29, 30].

L'idrolisi enzimatica, infine, utilizza cellulasi. Questa idrolisi presenta una resa alta rispetto alle altre, ma è caratterizzata da tempistiche molto lunghe: da uno a sette giorni. Inoltre, per questa idrolisi è fondamentale il mantenimento delle condizioni ottimali di temperatura e pH, per evitare l'inattività dell'enzima [29, 31].

Nei capitoli che seguono saranno approfondite l'idrolisi acida ed enzimatica.

#### 1.2.1.1.1 Pretrattamenti

I pretrattamenti sono delle alterazioni fisiche o chimiche della struttura del tessuto, praticate su di esso per migliorare la resa dell'idrolisi acida o enzimatica. Essi, infatti, riducono la compattezza strutturale della stoffa e rimuovono eventuali impurità, come ad esempio l'emicellulosa. Questo aumenta l'idrofilia delle fibre, così da renderle le catene polimeriche più disponibili all'attacco di agenti idrolitici [32, 33, 34].

I pretrattamenti fisici sono pretrattamenti che consistono nell'utilizzo di processi capaci di modificare lo stato fisico dei tessuti. Questi processi non prevedono l'utilizzo di reagenti. I più comuni sono la triturazione o la polverizzazione. La diminuzione delle dimensioni e la distruzione della trama del tessuto lo rendono più facilmente attaccabile e velocizzano il processo di idrolisi, perché aumentano la superficie accessibile agli enzimi o agli acidi e riducono la cristallinità. Questo permette una migliore efficienza dei processi di idrolisi e quindi anche una riduzione del tempo necessario ai processi stessi. La polverizzazione può essere però un ostacolo nel caso di fibre miste, perché ne limita la possibilità di separazione [33].

Un altro esempio di pretrattamento fisico è il trattamento in autoclave, con una temperatura attorno ai  $120^\circ C$ . L'emicellulosa si degrada a T inferiore rispetto alla cellulosa, quindi questo pretrattamento non degrada la cellulosa ma agisce sull'emicellulosa, rimuovendola parzialmente [32, 33, 35].

I pretrattamenti chimici sono pretrattamenti che prevedono l'uso di diversi tipi di reagenti, a diverse temperature. Possono essere alcalini o acidi.

I pretrattamenti alcalini possono essere condotti sia a temperatura ambiente o superiore (fino a  $80-120^\circ C$ ), che a bassa temperatura (fino a  $-20^\circ C$ ). A temperatura ambiente o superiore essi sono generalmente condotti utilizzando idrossido di sodio ( $NaOH$ ). Le concentrazioni utilizzate vanno dal 2 al 12-15% (w/v). La durata del pretrattamento può variare molto: da 15 minuti a molte ore a seconda della temperatura e della composizione del pretrattamento [14, 32].

Ad esempio, il gruppo di ricerca di Cho et al. riporta un incremento della resa di idrolisi enzimatica del 700% nel caso di pretrattamenti con  $NaOH$  al 15% (w/w) a temperatura ambiente [14].

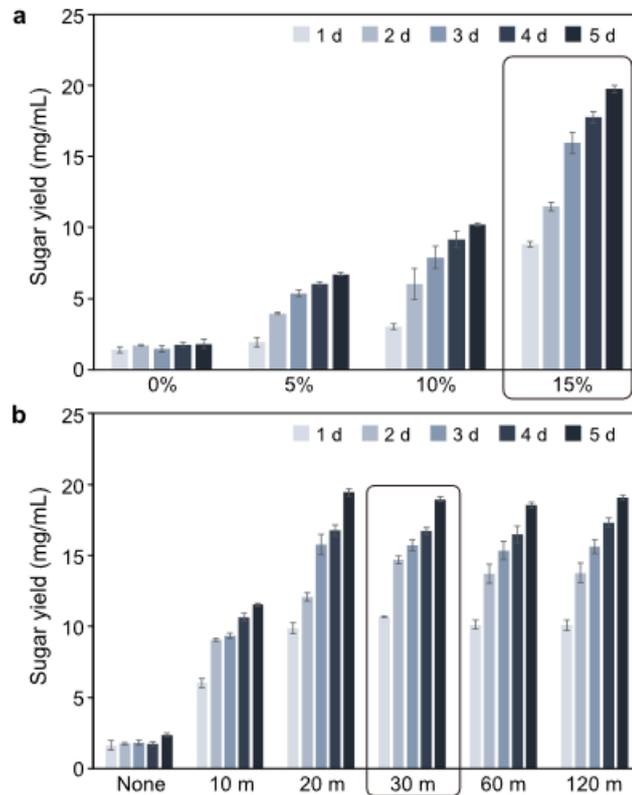


Figura 4: Effetto (a) della concentrazione di NaOH nel pretrattamento e (b) del tempo di pretrattamento su un campione sottoposto a idrolisi enzimatica per un numero di giorni variabile da 1 a 5 [14]

Anche il gruppo di Boondaeng et al. riportano un'efficacia dei pretrattamenti con NaOH, che modificano la morfologia delle fibre a livello microscopico [32].

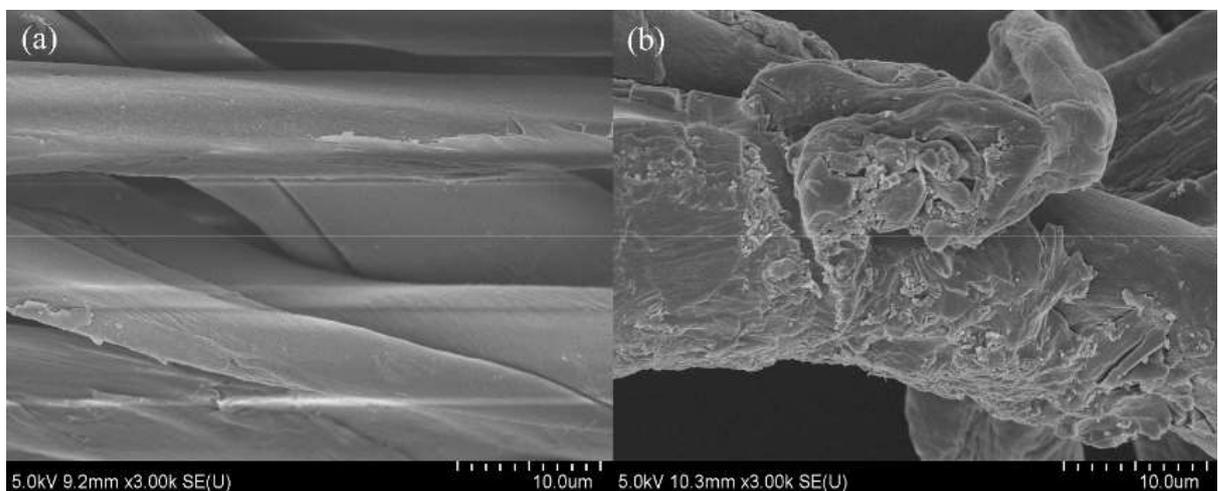


Figura 5: Immagini SEM di un blend cotone/PET 60/40 prima e dopo un pretrattamento con NaOH [32]

Il pretrattamento alcalino a bassa temperatura, invece, è condotto a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Questa temperatura facilita la separazione della cellulosa dall'emicellulosa. In questo caso, è possibile utilizzare NaOH, di cui in letteratura sono riportate concentrazioni fino al 12% (w/v), oppure NaOH combinato con urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), di cui in letteratura sono riportate concentrazioni fino al 14% (w/v) [32, 36]. L'urea infatti è un cosiddetto HBD (*hydrogen bond donor*) ed è una sostanza in grado di solubilizzare la lignina e l'emicellulosa, lasciando la cellulosa praticamente intatta [37].

Boondaeng et al. confrontano le rese di un'idrolisi acida su campioni pretrattati con diverse modalità: NaOH/urea a -20°C, pretrattamento in autoclave, e pretrattamenti con diverse concentrazioni di NaOH ad alta temperatura (80 e 121°C). Ne risulta che i pretrattamenti chimici consentono un incremento della resa dal 100 al 200% rispetto al solo trattamento fisico in autoclave [32].

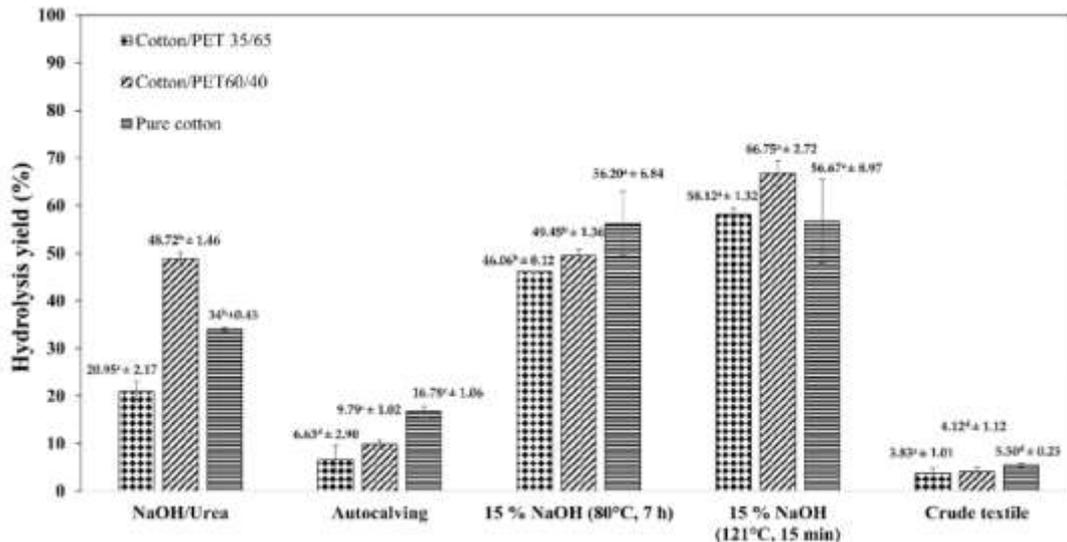


Figura 6: Resa di un'idrolisi acida su campioni di cotone e cotone misto PET, pretrattati (a) con NaOH/Urea, (b) in autoclave, (c) con NaOH 15%, 80°C, 7h, (d) con NaOH 15%, 121°C, 15 minuti ed (e) campioni non pretrattati [32]

Infine, un'altra tipologia di pretrattamenti utilizzata è quella dei pretrattamenti acidi. È infatti possibile degradare la microstruttura delle fibre di cellulosa con acidi, ad esempio acido solforico o acidi organici come l'acido malico e ossalico. Essi riducono la cristallinità e rendono la struttura più attaccabile dagli enzimi nel caso di idrolisi enzimatica. Non essendoci un aumento della resa in glucosio passando da un acido all'altro, perciò, si preferisce usare l'acido solforico perché è meno costoso degli acidi organici. Le concentrazioni utilizzate variano generalmente tra lo 0,5% e il 4% (w/v). Questo trattamento può anche essere utilizzato per la separazione delle fibre di cotone da quelle di poliestere, in particolare, l'acido solforico scioglie il cotone lasciando il PET intatto. Uno dei principali problemi caratterizzante i pretrattamenti acidi è però la corrosione delle apparecchiature [38].

#### 1.2.1.1.2 Idrolisi acida

L'idrolisi acida consiste nella rottura del legame 1-4  $\beta$ -glicosidico della cellulosa utilizzando un acido, che può essere fosforico o, più spesso, solforico [29, 39, 40]. In letteratura, per quest'ultimo sono riportate concentrazioni che vanno dallo 0,5% al 60% (w/v). I carichi utilizzati sono inferiori al 10%. Sono state sperimentate diverse temperature, da temperatura ambiente a 200°C. Le tempistiche sperimentate vanno generalmente da 15-30 minuti, usati per idrolisi ad alta temperatura, a 8 ore [29, 30, 39, 41]. Di seguito sono riportati, come esempio, i risultati di due differenti idrolisi con acido solforico:

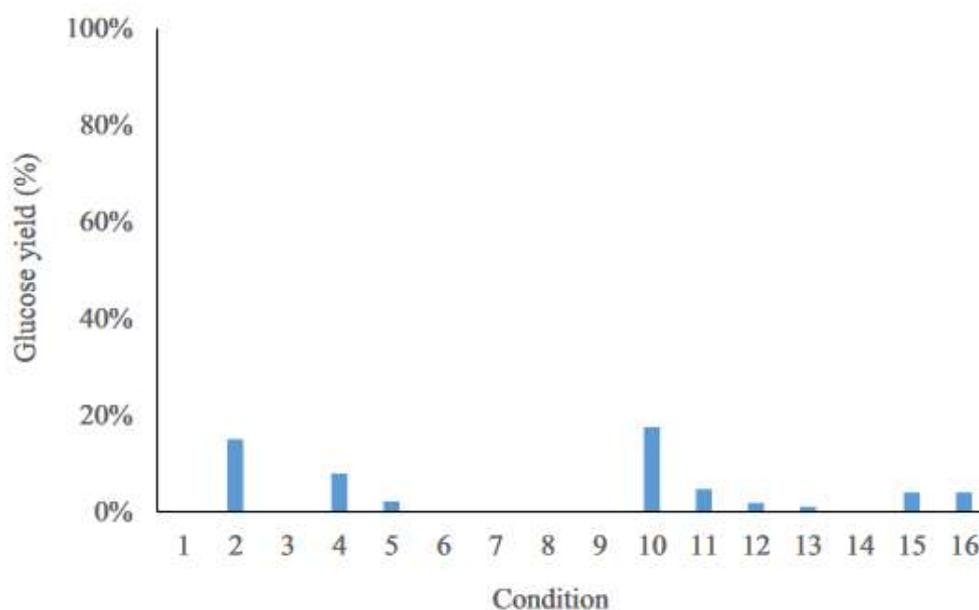


Figura 7: Resa in glucosio dopo l'idrolisi di cotone non pretrattato, svolta nelle condizioni riportate in Tabella 1 [41]

Condizione	Temperatura (°C)	Tempo di residenza (h)	Concentrazione di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%] (w/v)
1	130	6	60
2	130	6	5
3	130	1	60
4	130	1	5
5	30	6	60
6	30	6	5
7	30	1	60
8	30	1	5
9	80	3,5	5
10	80	3,5	60
11	80	6	32,5
12	80	1	32,5
13	130	3,5	32,5
14	30	3,5	32,5
15	80	3,5	32,5
16	80	3,5	32,5

Tabella 2: Diverse condizioni di idrolisi acida con acido solforico [41]

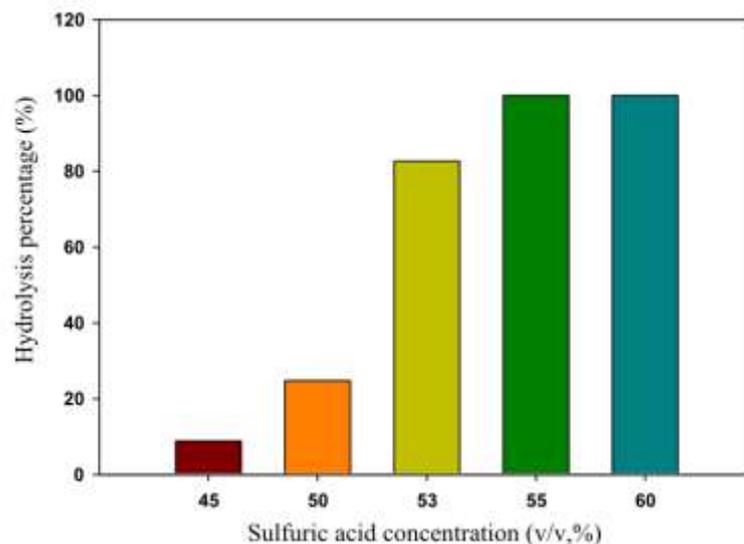


Figura 8: Percentuale di idrolisi (di cotone non pretrattato) ottenuta con diverse concentrazioni di acido solforico [39]

Nel corso di un processo di idrolisi, è possibile che la cellulosa venga degradata anche totalmente, ma che essa non formi glucosio, bensì suoi oligomeri in funzione del numero di legami glucosidici che vengono degradati [39]. È anche possibile che la cellulosa venga depolimerizzata formando glucosio, ma che esso venga degradato a sua volta, se la reazione di idrolisi è condotta in condizioni particolarmente favorevoli da permettere la rottura di legami non solo intermolecolari, ma anche intramolecolari [42].

La resa in glucosio è definita come:

$$\text{Resa \%} = \frac{\text{grammi di glucosio ottenuti}}{\text{grammi di cellulosa iniziali} * 1,111} * 100$$

Il fattore 1.111 è chiamato “fattore di disidratazione” e tiene in considerazione l'aggiunta di acqua alle catene di cellulosa [32]. La massa di cellulosa è calcolabile supponendo che la cellulosa costituisca il 90% in peso del cotone [14].

Invece, la percentuale di idrolisi è generalmente definita come:

$$\text{Percentuale di idrolisi} = \frac{\text{grammi di cotone consumati}}{\text{grammi di cotone iniziali}} * 100$$

Per le ragioni sopracitate, è possibile che la resa in glucosio e la percentuale di idrolisi siano due grandezze diverse. Nonostante la percentuale di idrolisi possa arrivare anche al 100%, le rese ottenute con idrolisi acida da campioni non precedentemente pretrattati arrivano a un massimo del 30% (w/w) [30, 41].

Per quanto riguarda l'acido fosforico, esso è stato definito da Binczarski et al. più efficace rispetto all'acido solforico nelle idrolisi a temperatura superiore ai 100°C, che sono per lo più svolte con concentrazioni che vanno dallo 0,5 al 2% (w/v). Nel grafico seguente vi è un confronto tra le rese ottenute con questi due acidi utilizzati a una temperatura di 140°C e con una concentrazione del 2% (w/v) [29].

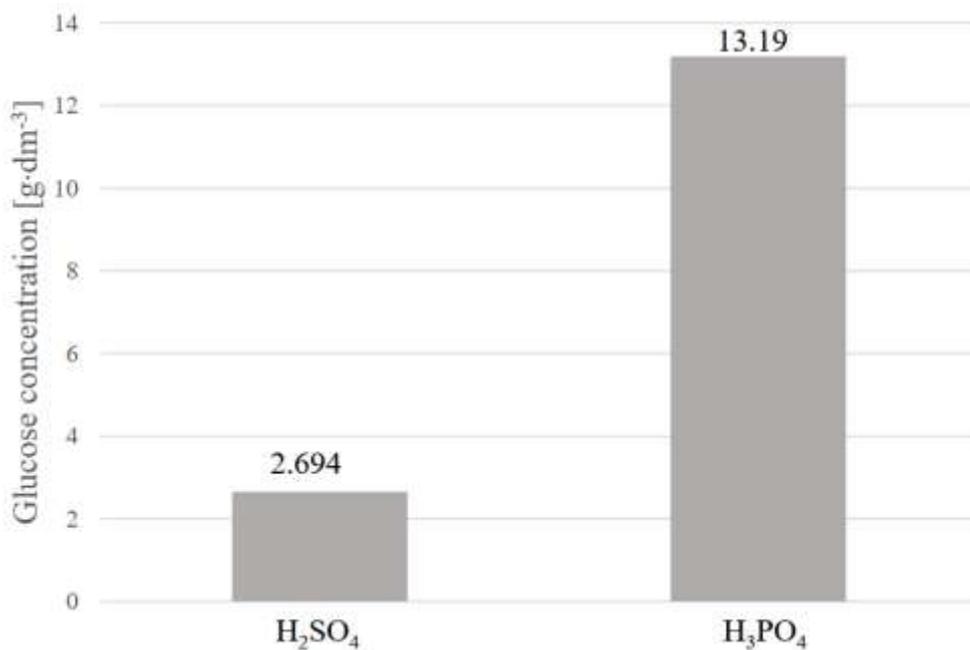


Figura 9: Concentrazione di glucosio ottenuta a parità di condizioni da un'idrolisi praticata con acido solforico o acido fosforico, con concentrazione del 2%, temperatura di 140°C e una durata di due ore [29]

Se si considerano dei campioni precedentemente sottoposti a pretrattamenti chimici (CP), la resa varia rispetto al caso dei non pretrattati chimicamente (CNP). Ad esempio, in tabella si osservano le rese ottenute, a parità di condizioni di idrolisi, per campioni non pretrattati e campioni che hanno subito un pretrattamento alcalino a bassa temperatura con NaOH al 7% (w/v) [30].

Temperatura idrolisi [°C]	Concentrazione H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [%] (w/v)	Tempo [minuti]	Resa CNP [%]	Resa CP [%]
150	0,5	30	3,9	7,8
150	0,5	60	7,9	12,6
150	1	30	8,6	9,1
150	1	60	13,8	19,7
180	0,5	30	13,2	26,1
180	0,5	60	23,9	28,5
180	1	30	28,6	30,4
180	1	60	21,3	19,8

Tabella 3: Resa di campioni non trattati e pretrattati a confronto, idrolisi condotta con acido fosforico [30]

Nella quasi totalità dei casi, la resa dell'idrolisi di campioni pretrattati è superiore a quella dei campioni non pretrattati, sebbene questo incremento sia molto variabile. Nel caso delle idrolisi più brevi e a concentrazione inferiore, in cui l'azione dell'acido è meno marcata, la resa ottenuta con campioni pretrattati arriva a raddoppiare, avvicinandosi a quella ottenuta con idrolisi più lunghe o a maggiore concentrazione di acido. Questo mostra che i pretrattamenti permetterebbero delle condizioni di reazione meno dispendiose in termini di reagenti ed energia, mantenendo la resa dell'idrolisi competitiva.

### 1.2.1.1.3 Idrolisi enzimatica

L'idrolisi enzimatica della cellulosa è la reazione di rottura del legame 1-4  $\beta$ -glicosidico ad opera di una specifica famiglia di enzimi, ovvero le cellulasi. Esse possono essere prodotte da diversi microorganismi, principalmente funghi e batteri, sia aerobici che anaerobici e sia mesofili che termofili. La produzione di questi enzimi avviene durante la crescita dei microorganismi su un materiale cellulosico [43]. Nella maggior parte dei casi le cellulasi commerciali sono da funghi, in particolare del genere *Trichoderma* e *Aspergillus*.

Le cellulasi sono costituite da tre enzimi:

- Endoglucanasi, che scindono i legami  $\beta$ -glicosidici nella catena della cellulosa fino a produrre oligosaccaridi con gradi di polimerizzazione compresi tra 2 e 6.
- Esoglucanasi, che convertono oligosaccaridi in disaccaridi (cellobiosio).
- Beta-glucosidasi, che idrolizzano il cellobiosio a glucosio [44].

L'attività enzimatica può essere misurata come la capacità dell'enzima di produrre zuccheri riducenti. L'attività viene espressa in *Unit of filter paper* (FPU), ovvero la quantità di enzima che produce 2.0 mg di zuccheri riducenti da 50 mg di filter paper (N°1) in un'ora [45].

L'idrolisi con cellulasi è svolta in contenitori agitati per garantire l'uniformità del sistema. Si usa una soluzione tampone che possa garantire il mantenimento di un pH stabile vicino a 5, ottimale per la sopravvivenza dell'enzima: a pH superiore a 6 la resa crolla visibilmente. La soluzione tampone più utilizzata è una soluzione di citrato di sodio, con una concentrazione variabile tra lo 0,01 M e 0,05 M [31].

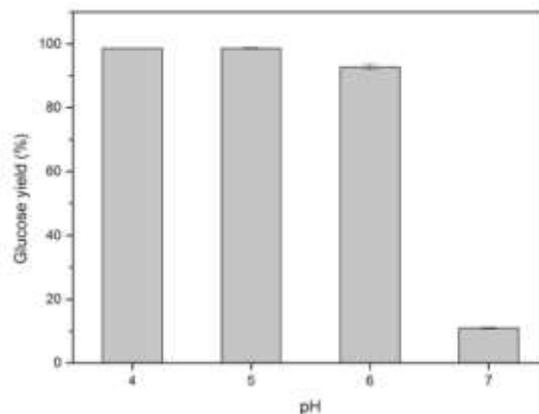


Figura 10: Resa dell'idrolisi enzimatica al variare del pH [31]

Differenti studi cercano di definire il rapporto tra il cambiamento delle condizioni di reazione e la resa in glucosio ottenuta. Tra queste variabili vi sono:

- Carico di solido
- Durata dell'idrolisi
- Temperatura
- Concentrazione di cellulasi
- Utilizzo o meno di pretrattamenti prima dell'idrolisi [31]

Il carico di solido ottimale in questo caso è 1-5% (w/v) [31].

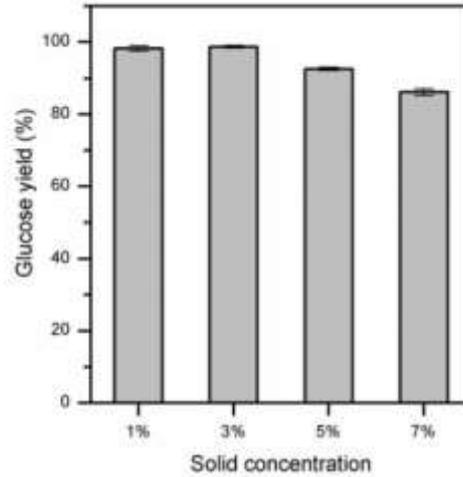


Figura 11: Resa di un'idrolisi enzimatica di cotone dopo 96 ore, al variare del carico di solido [31]

La durata dell'idrolisi enzimatica risulta significativamente superiore rispetto a quella dell'idrolisi acida. La maggior parte degli articoli in letteratura riporta durate superiori a un giorno, anche se esistono anche esempi di idrolisi enzimatiche dalla durata attorno alle 3 ore. Esse però hanno una resa significativa soltanto nel caso di campioni pretrattati [31].

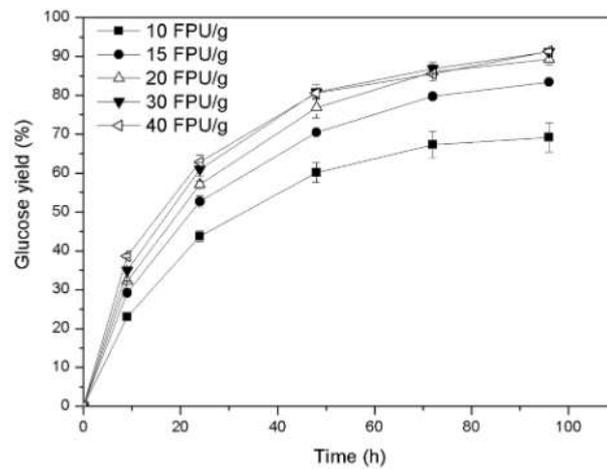


Figura 12: Evoluzione della concentrazione di glucosio nel tempo durante un'idrolisi enzimatica [31]

La temperatura ottimale per questo tipo di idrolisi è quella che consente la sopravvivenza dell'enzima, quindi una temperatura compresa tra i 40 e i 60°C. La maggior parte degli studi riporta una temperatura ideale di 50°C [31].

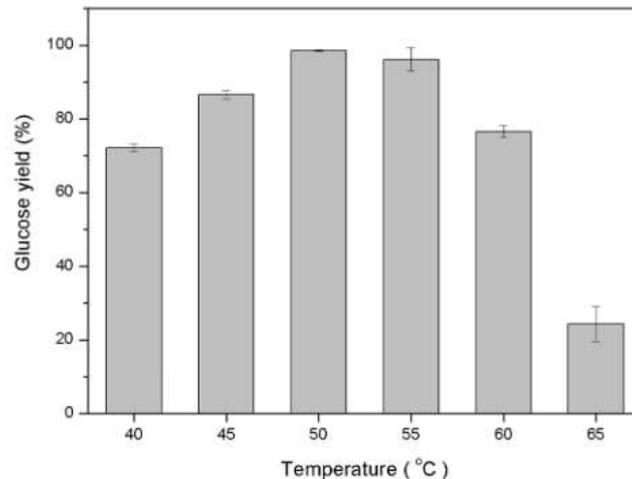


Figura 13: Resa di un'idrolisi enzimatica al variare della temperatura [31]

Per quanto riguarda la concentrazione di cellulasi, essa è generalmente espressa come FPU/g di substrato. Un buon range sembra essere 20-40 FPU/g [31].

Anche nel caso dell'idrolisi enzimatica si è osservato un impatto positivo dei pretrattamenti, sia fisici che chimici. In particolare, questi ultimi influiscono positivamente sulla resa portando quasi a un raddoppio della stessa. Questo conferma la tendenza positiva osservata per il caso dell'idrolisi acida [31].

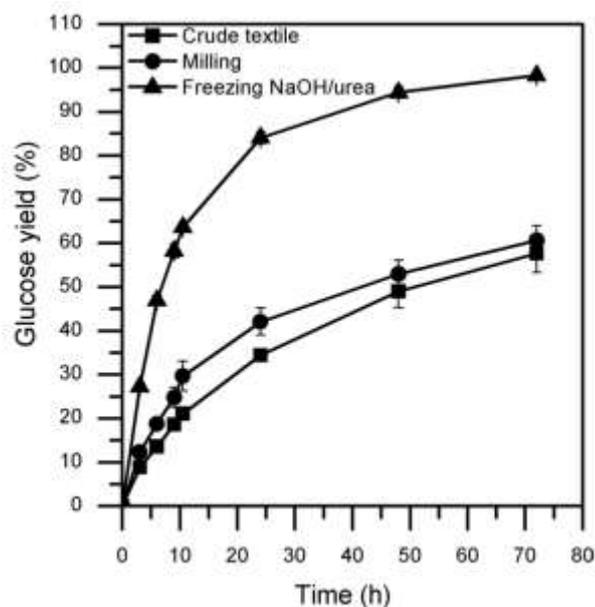


Figura 14: Resa di un'idrolisi enzimatica condotta su un campione non trattato, un campione tritato e un campione pretrattato con NaOH e Urea [31]

Dai grafici mostrati risulta evidente come la resa dell'idrolisi enzimatica sia più alta della resa dell'idrolisi acida. Nell'idrolisi enzimatica la resa sembra in grado di raggiungere quasi il

100%, quindi da due a tre volte superiore rispetto ai risultati ottenuti con l'idrolisi acida [14], [31], [33], [46].

	<b>Idrolisi acida</b>	<b>Idrolisi enzimatica</b>
<b>Temperatura ottimale</b>	Da 20 a 120°C	50°C
<b>Durata</b>	Da 15 minuti a poche ore	Da 3 ore a 7 giorni
<b>Resa massima senza pretrattamenti</b>	30% (w/w)	50% (w/w)
<b>Resa massima con pretrattamenti</b>	60% (w/w)	95% (w/w)

*Tabella 4: Confronto tra idrolisi acida ed enzimatica*

## 1.2.2 Tecniche di caratterizzazione

### 1.2.2.1 Selezione degli esperimenti con tecniche chemiometriche

#### 1.2.2.1.1 Chemiometria

La chemiometria è una branca della statistica applicata alla chimica, principalmente utilizzata per la risoluzione di problemi multivariati, ovvero contenenti numerose variabili.

Una variabile è una grandezza che può assumere diversi valori all'interno di un esperimento. In chimica, esempi di variabili possono essere la temperatura o la concentrazione di una determinata sostanza. Le variabili possono essere continue (ovvero: possono assumere un qualsiasi valore all'interno di un intervallo) o discrete (possono assumere solo alcuni valori specifici). In questa tesi utilizzeremo variabili discrete.

I valori assumibili dalle variabili sono chiamati "livelli". I livelli, nei casi in cui le variabili abbiano tutte lo stesso peso sulla resa dell'esperimento, sono poi associati a numeri che possono andare da -1 a 1. Nei casi in cui una variabile possa assumere solo due livelli, essi sono associati ai valori 1 e -1. Nei casi in cui può assumerne tre, i livelli sono associati a 1, 0 e -1 [47, 48].

#### 1.2.2.1.2 Design of experiments

Il Design of Experiments (DoE) è un metodo statistico che consente di determinare quali esperimenti eseguire per massimizzare la conoscenza di una determinata superficie di risposta, ottimizzando così il numero di prove necessarie. Essa prevede, come prima cosa, un'identificazione della risposta che si vuole ottimizzare e dei fattori di cui si vuole osservare l'effetto sulla risposta [47].

Nella maggior parte degli esperimenti si applica un approccio multivariato. Questo perché considerare più variabili contemporaneamente permette di ottenere più informazioni rispetto al considerarle singolarmente: evidenzia infatti le correlazioni tra le variabili. Inoltre, in molti casi, testare una variabile alla volta risulta impossibile: un esperimento avrà sempre, ad esempio, sia una temperatura che una durata.

Quando il numero di variabili e/o di livelli è elevato, condurre un esperimento per ogni combinazione di livelli possibile risulta dispendioso in termini di tempo e attrezzature.

Gli esperimenti non sono tutti ugualmente significativi, quindi è conveniente selezionare quelli più utili a comprendere come le variabili si influenzano a vicenda o influenzano la risposta. La chemiometria ha lo scopo di selezionare gli esperimenti che, se svolti, daranno

sufficienti informazioni sul dominio in studio da permettere di prevedere la risposta nei punti del dominio che non sono stati testati. Questo perché permette di spiegare il comportamento della risposta con un modello, ad esempio:

$$Z = A + BX + CY^2 + \varepsilon$$

dove  $Z$  è la risposta,  $X$  e  $Y$  sono le variabili del modello,  $\varepsilon$  è un termine di errore e  $A$ ,  $B$  e  $C$  delle costanti.

È possibile, basandosi su diversi tipi di criteri, scegliere quali esperimenti fare partendo dal massimo numero di esperimenti fattibili per questioni di tempo e budget, in modo tale da aumentare il più possibile il numero di informazioni ottenibili, ovvero identificare con la maggiore accuratezza possibile le costanti del modello.

La chemiometria, inoltre, permette con tecniche statistiche di minimizzare gli effetti del cosiddetto “rumore sperimentale”, ovvero tutti gli errori strumentali o umani che riducono la riproducibilità di un esperimento. [47, 48, 49]

### 1.2.2.1.3 La matrice di dispersione e il *D-optimal*

Per decidere quali esperimenti effettuare, è necessario costituire la matrice dei punti candidati. Essa è una matrice in cui ogni riga rappresenta un esperimento, e ogni colonna una variabile. Ne risulterà una matrice che avrà come pivot i livelli assunti dalle variabili negli esperimenti.

Da questa matrice vengono scelti gli esperimenti che verranno effettivamente svolti. La matrice costituita da questi esperimenti è una sottomatrice della precedente, ed è a sua volta una matrice di punti candidati.

Esistono diversi criteri per determinare la matrice di punti candidati ottimale. Secondo il cosiddetto *D-criterion*, la migliore matrice di punti candidati è quella matrice che minimizza il determinante della matrice di dispersione.

Definiamo quindi la matrice di dispersione. Data la matrice dei punti candidati, a partire da essa è possibile costituire diverse sottomatrici, che abbiano tutte lo stesso numero di colonne rispetto alla matrice di punti candidati; infatti, il numero di variabili deve rimanere sempre uguale. Queste matrici avranno però un numero di righe inferiore rispetto a quella di partenza, perché non rappresenteranno più tutti gli esperimenti possibili, ma solo quelli che si sceglie di fare.

A partire dalla matrice di punti candidati scelta possiamo definire la matrice modello. Essa è una matrice che è costituita da un numero di righe pari al numero di esperimenti che vogliamo performare, e un numero di colonne pari al numero di costanti del modello matematico che stiamo utilizzando per descrivere il nostro esperimento. In un modello del tipo:

$$Z = A + BX + CY + \varepsilon$$

La matrice avrà tre colonne e avrà questo aspetto:

$$\begin{bmatrix} 1 & X_1 & Y_1 \\ 1 & X_2 & Y_2 \\ 1 & X_3 & Y_3 \end{bmatrix}$$

Dove  $X_n$  e  $Y_n$  sono i livelli assunti dalle variabili nei vari esperimenti. Quindi, semplificando, abbiamo costruito la matrice descrittiva del sistema di equazioni che ci permette di identificare le costanti  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Chiamiamo una generica matrice di questo tipo  $M$ . La matrice di dispersione è definita come:

$$(M * M)^{-1}$$

È necessario quindi identificare la matrice  $M'$  tale che

$$\det ((M' * M')^{-1})$$

sia minimo. Questo determinante è il cosiddetto D-optimal e la matrice  $M'$  è la matrice che descrive gli esperimenti più utili da fare.

È inoltre molto importante randomizzare gli esperimenti, ovvero svolgerli in ordine casuale. Questo perché altrimenti si corre il rischio che esperimenti simili riportino un errore simile, dovuto alle condizioni della specifica giornata in cui sono stati svolti, e quindi che quell'errore sia impossibile da notare [47, 49].

### 1.2.2.2 Analisi HPLC

L'HPLC è una tecnica cromatografica per l'analisi e la separazione dei liquidi. Essa si basa sulla diversa affinità dei componenti del campione con due fasi all'interno di una colonna: una stazionaria, solida, e una mobile, liquida. Il campione viene iniettato all'interno della fase mobile e insieme ad essa fluisce attraverso la fase stazionaria; a seconda dell'affinità dei componenti con una o con l'altra fase, essi usciranno dalla colonna in modo dilazionato. Alla loro uscita, i componenti sono analizzati tramite un detector, generalmente tramite spettroscopia UV; si ottiene quindi uno spettro in cui a ogni picco corrisponde un componente, e l'area del picco risulta proporzionale alla concentrazione del componente stesso [50].

Le colonne utilizzate hanno generalmente un diametro di 5-10 mm, la fase stazionaria è costituita da particelle dal diametro di 3-5 micron.

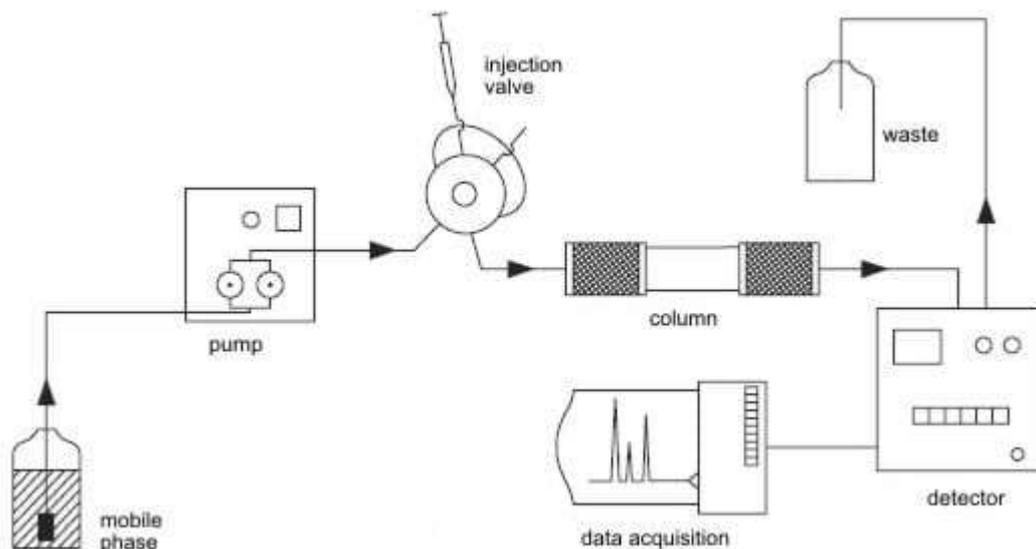


Figura 15: Funzionamento schematico di una colonna HPLC

### 1.2.3 Scopo della tesi

Lo scopo della presente tesi è la valutazione dell'efficacia di diverse tipologie di pretrattamenti alcalini nel migliorare la resa dell'idrolisi acida del cotone da scarti tessili. In

particolare, è stata valutata l'influenza di quattro parametri: concentrazione di NaOH, concentrazione di urea, durata e temperatura del pretrattamento.

Inizialmente è stato necessario stabilire le condizioni ottimali per l'idrolisi acida, ovvero carico, temperatura, durata e reagente da utilizzare. In seguito, si è proceduto a svolgere degli esperimenti selezionati che permettessero di valutare l'influenza dei pretrattamenti sulla resa.

## 2. Materiali e metodi

### 2.1 Materiali

Le prove sono state condotte su tre tipologie di tessuti:

- Cotone bianco triturato
- Cotone bianco polverizzato
- Cotone colorato triturato

I tessuti utilizzati sono scarti post-produzione dell'industria del fast fashion.



*Figura 16: Cotone bianco non pretrattato*



*Figura 17: Cotone bianco triturato*

Prima di ogni pretrattamento e di ogni idrolisi, il tessuto è stato essiccato in stufa a 65°C per una notte e poi conservato in essiccatore per garantire un contenuto più basso possibile di umidità.



*Figura 18: Essiccatore*

Sono stati pesati campioni da 0,5 g con una bilancia analitica digitale chiusa XS Balance, modello BL 224, con risoluzione  $\pm 0,0001$  g.

## 2.2 Pretrattamenti

I pretrattamenti sono stati condotti in Falcon da 50 ml (SORFA 412000 centrifuge tube 50 ml). Ove possibile, esse sono state lavate e riutilizzate più volte. Il carico nei pretrattamenti è stato 1% (w/v). I pretrattamenti alla temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$  sono stati condotti in un freezer.

### 2.2.1 Soluzioni per i pretrattamenti

Le soluzioni utilizzate per i pretrattamenti sono state:

- 2% (w/v) NaOH
- 7% (w/v) NaOH
- 12% (w/v) NaOH
- 2% (w/v) NaOH, 7% (w/v) Urea
- 7% (w/v) NaOH, 7% (w/v) Urea
- 12% (w/v) NaOH, 7% (w/v) Urea
- 2% (w/v) NaOH, 14% (w/v) Urea
- 7% (w/v) NaOH, 14% (w/v) Urea
- 12% (w/v) NaOH, 14% (w/v) Urea

Tutte le soluzioni sono state preparate sotto cappa utilizzando NaOH (98-100,5% w/w; Honeywell), urea (99-100,5% w/w; Carlo Erba) e acqua deionizzata. Ove necessario, sono state utilizzate una piastra e un'ancoretta magnetica per agitare.

La filtrazione a seguito dei pretrattamenti è stata condotta sotto cappa, utilizzando una beuta codata sostenuta da un'asta, una pompa a vuoto e un filtro (Boro 3.3, por. 2) I campioni sono

stati lavati con acqua deionizzata fino al raggiungimento di pH = 7, misurato con un pH-metro. A seguito del lavaggio, i campioni sono stati posti su degli shuttle ed essiccati in stufa per almeno una notte a 65°C, successivamente sono stati pesati.

## 2.3 Idrolisi acida

Le idrolisi sono state condotte utilizzando soluzioni di acido fosforico o acido solforico.

### 2.3.1 Idrolisi con acido fosforico

Nel caso dell'acido fosforico, la soluzione utilizzata è stata preparata con acido fosforico ( $\geq 85\%$  w/w; Sigma-Aldrich). Basandosi su dati riportati in letteratura, si è scelto di utilizzare un carico del 5% (w/v). Si è utilizzata una concentrazione di acido fosforico del 6% (w/v) e una temperatura di 100°C [29].

L'idrolisi è stata condotta in bottiglie di vetro da 25 ml, immerse in un bagno di olio siliconico mantenuto alla temperatura desiderata grazie ad una piastra riscaldante. La temperatura è stata misurata con una termocoppia.

L'agitazione dei campioni durante l'idrolisi è stata possibile grazie a delle ancorette magnetiche.

### 2.3.2 Idrolisi con acido solforico

Nel caso dell'acido solforico sono state utilizzate soluzioni con concentrazioni: 45%, 50%, 55%, 60% (w/v). Esse sono state preparate direttamente nei contenitori utilizzati per l'idrolisi a partire da una soluzione madre con concentrazione 80% (w/v) e acqua Milli-Q, utilizzando una pipetta p1000. La soluzione di acido solforico 80% (w/v) era stata a sua volta preparata a partire da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quasi puro (95.0-98.0% w/v; Sigma-Aldrich). Per effettuare le analisi sono state preparate due soluzioni di acido solforico, e di sperimentare carichi del 7% (w/v) [39] e del 9,68% (w/v) [41].

L'idrolisi è stata condotta in bottiglie di vetro da 25 ml o palloni di vetro da 50 ml, sorretti tramite delle aste e delle pinze, immersi in un bagno di olio siliconico mantenuto alla temperatura desiderata grazie ad una piastra riscaldante. La temperatura è stata misurata con una termocoppia.

I campioni sono stati mantenuti sotto agitazione con ancoretta magnetica a 1500 rpm per tutta la durata della reazione.

La temperatura utilizzata per l'idrolisi è stata di 40°C o 80°C.

Concentrazione di acido [%] (w/v)	Temperatura [°C]	Durata dell'idrolisi [h]	Carico [%] (w/v)	Contenitore
45	40	1,5	7	Bottiglie – due per piastra
55	40	1,5	7	Bottiglie – due per piastra
60	40	1,5	9,69	Bottiglie – due per piastra
60	80	3,5	9,69	Bottiglie – due per piastra
55	40	1,5	7	Bottiglie – due per piastra
50	40	1,5	7	Palloni – due per piastra
50	40	1,5	7	Palloni – uno per piastra
55	40	1,5	7	Palloni – uno per piastra

Tabella 5: Condizioni di reazione testate per l'idrolisi con acido solforico



Figura 19: Setting per l'idrolisi acida con  $H_2SO_4$

A seguito dell'idrolisi, i campioni sono stati filtrati per rimuovere il residuo solido. La filtrazione è stata condotta sotto cappa, utilizzando una beuta codata sostenuta da un'asta, una pompa a vuoto e un filtro (Boro 3.3, por. 2). I campioni sono stati diluiti con 20 o 30 ml di acqua Milli-Q, anche per permettere un migliore recupero del campione dal contenitore utilizzato per l'idrolisi.

Successivamente, il campione è stato spostato in una Falcon (SORFA 412000 centrifuge tube 50 ml) e centrifugato a 5000 rpm, a 20°C, per 5 minuti.

Dopo la centrifugazione, un volume noto dei campioni (3 ml) è stato portato a pH = 2 utilizzando un volume noto di una soluzione di NaOH 6M, preparata a partire da NaOH solido (98-100,5% w/w; Honeywell). La soluzione è poi stata trasferita grazie a una siringa all'interno di vials per l'analisi. Nel passaggio, per rimuovere eventuale particolato residuo, la soluzione è stata filtrata con un filtro per siringa (25 mm FLL/MLL Acrylic Blue membr. CA 0,22  $\mu$ m; GVS). Ogni analisi è stata condotta in triplicato.

## 2.4 Analisi HPLC

Le colonne HPLC utilizzate per questa tesi sono state due, con specifiche identiche (Colonna HPLC organic acid application, BP-800 H Column - 300 x 7.8 mm Sepachrom cod. BL0003).

### 2.4.1 Preparazione delle rette di taratura HPLC

Il tempo di ritenzione del glucosio è di 8,9 minuti circa. Il tempo di ritenzione rende riconoscibile la sostanza. Sullo spettro è visibile un picco la cui area è linearmente correlata alla concentrazione di glucosio nella soluzione analizzata.

Per conoscere la correlazione tra le aree dei picchi e la concentrazione di glucosio all'interno delle soluzioni da analizzare, prima dell'analisi dei campioni si è proceduto a costituire delle rette di taratura degli strumenti, a partire da soluzioni di glucosio a concentrazione nota. Le soluzioni sono state preparate utilizzando glucosio (99,5% w/w; Sigma) e acqua Milli-Q.

A seguito della costituzione delle rette di taratura, per calcolare la concentrazione di glucosio nel campione analizzato è stato sufficiente sostituire il valore dell'area del picco all' $x$  della retta di taratura.

## 3. Analisi dati

### 3.1 Approccio chemiometrico all'esplorazione del caso studio

In questa tesi le variabili relative ai pretrattamenti tenute in considerazione sono quattro:

- Durata del pretrattamento: 2 o 6 ore, livelli associati rispettivamente a -1 e 1.
- Temperatura del pretrattamento: 20°C o -20°C, livelli associati rispettivamente a 1 e -1.
- Concentrazione di NaOH: 2%, 7% o 12% (w/v), livelli associati rispettivamente a -1, 0 e 1.
- Concentrazione di urea: 0%, 7% o 14% (w/v), livelli associati rispettivamente a -1, 0 e 1.

I livelli assunti dalle variabili sono stati scelti in base a quelli più riportati in letteratura.

Nel nostro caso, gli esperimenti da svolgere sono stati selezionati tramite CAT in modo da ottenere una superficie di risposta che ci permettesse di avere un quadro completo del modificarsi della risposta al modificarsi delle variabili. Il calcolo del D-optimal ha portato all'identificazione di 23 esperimenti, di cui alcuni sono stati svolti in doppio e altri no.

Esperimento	Durata [h]	T [°C]	NaOH [%] (w/v)	Urea [%] (w/v)	REPLICATI DA FARE
exp1	2	-20	2	0	Doppio
exp3	2	20	2	0	Doppio
exp4	6	20	2	0	Doppio
exp5	2	-20	7	0	Singolo
exp6	6	-20	7	0	Doppio
exp7	2	20	7	0	Singolo
exp9	2	-20	12	0	Doppio
exp10	6	-20	12	0	Doppio
exp11	2	20	12	0	Singolo
exp12	6	20	12	0	Doppio
exp13	2	-20	2	7	Singolo
exp20	6	20	7	7	Doppio
exp22	6	-20	12	7	Doppio
exp23	2	20	12	7	Doppio
exp25	2	-20	2	14	Singolo
exp26	6	-20	2	14	Doppio
exp27	2	20	2	14	Doppio
exp28	6	20	2	14	Doppio
exp29	2	-20	7	14	Singolo
exp33	2	-20	12	14	Singolo
exp34	6	-20	12	14	Singolo
exp35	2	20	12	14	Singolo
exp36	6	20	12	14	Singolo

*Tabella 6: Elenco degli esperimenti selezionati con il metodo del D-optimal*

A seguito della selezione, gli esperimenti sono stati calendarizzati in modo da svolgerli in ordine casuale.

Dopo aver raccolto i dati relativi a tutti gli esperimenti, è stato possibile costituire una superficie di risposta.

### 3.2 Rette di taratura HPLC

Le rette di taratura delle due colonne HPLC utilizzate per l'analisi sono le seguenti:

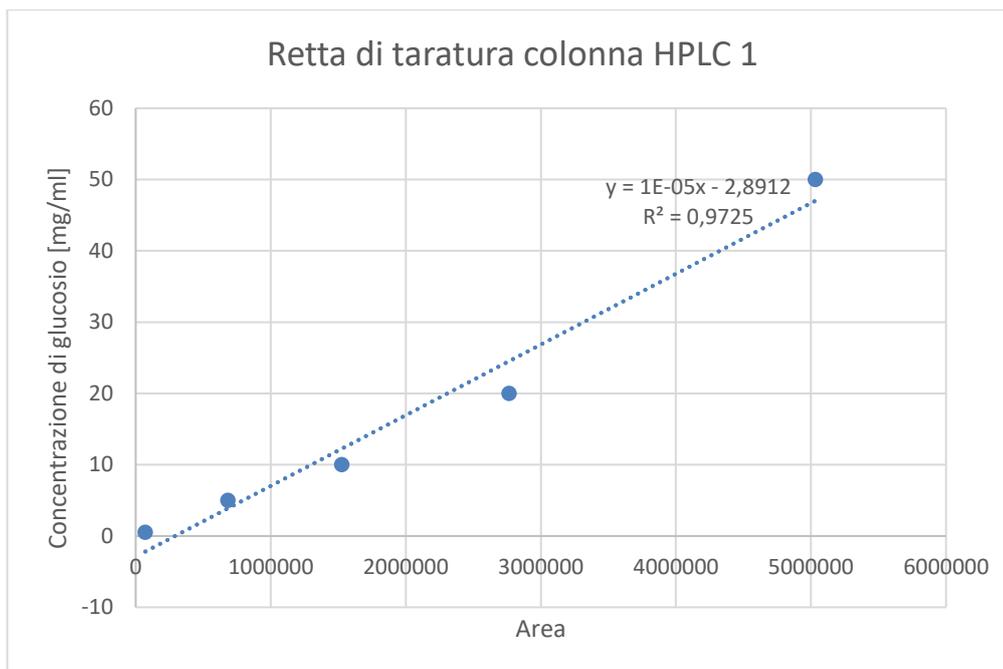


Figura 20: Retta di taratura della colonna HPLC 1

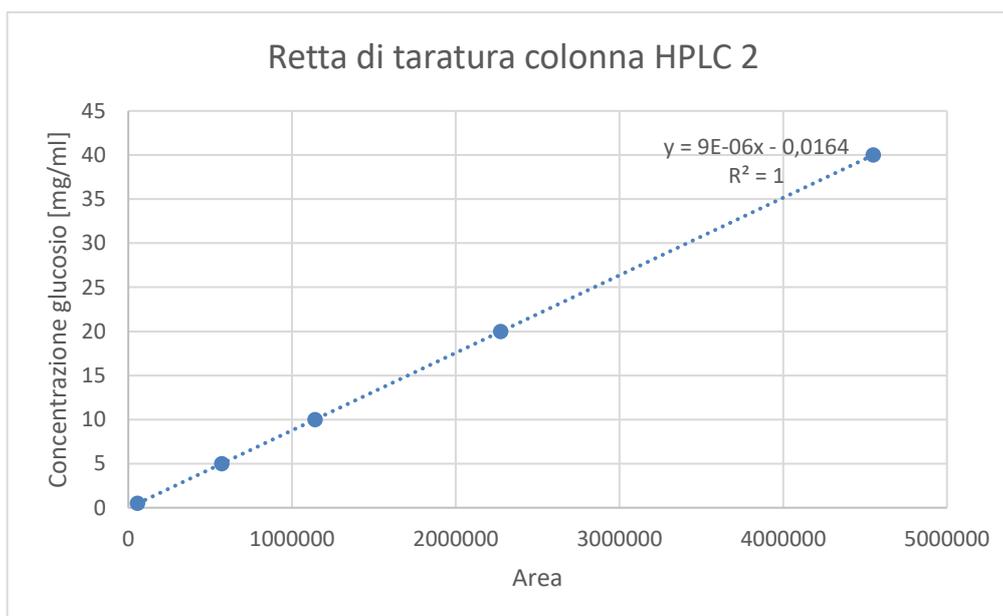


Figura 21: Retta di taratura della colonna HPLC 2

### 3.3 Fattori di diluizione

Poiché, prima di ogni analisi, i campioni sono stati diluiti, durante il calcolo della concentrazione (e quindi della resa) si è dovuto tenere conto anche dei fattori di diluizione.

I fattori di diluizione sono stati calcolati come:

$$\text{Fattore di diluizione} = \frac{\text{Volume iniziale} + \text{volume aggiunto}}{\text{Volume iniziale}}$$

In particolare, negli esperimenti svolti in questa tesi sono stati utilizzati due fattori di diluizione.

Il primo è quello relativo alla filtrazione dell'idrolizzato. In questo caso, generalmente venivano aggiunti 20 ml di acqua Milli-Q al campione, per cui il fattore è stato calcolato come:

$$\text{Fattore di diluizione 1} = \frac{\text{Volume di soluzione utilizzata per l'idrolisi} + 20 \text{ ml}}{\text{Volume di soluzione utilizzata per l'idrolisi}}$$

Il secondo fattore di diluizione è quello relativo all'aggiunta di NaOH 6M per portare il pH della soluzione da analizzare a 2. In questo caso, si prelevavano 3 ml di soluzione acida e si aggiungeva NaOH fino all'ottenimento del pH desiderato. Perciò, il fattore di diluizione è stato calcolato in questo modo:

$$\text{Fattore di diluizione 2} = \frac{3 \text{ ml} + \text{Volume di NaOH 6M aggiunto}}{3 \text{ ml}}$$

Conseguentemente, per ottenere la concentrazione del campione di partenza, si è svolto il calcolo:

$$\text{Concentrazione iniziale} = \text{concentrazione da HPLC} * F1 * F2$$

### 3.4 Deviazione standard

In tutti i casi, tranne quando diversamente specificato, gli esperimenti sono stati condotti in duplicato e le analisi sono state condotte in triplicato su ogni campione. Questo implica che sui campioni fossero definibili due deviazioni standard:

- La deviazione standard di misura, derivante da errori strumentali dell'HPLC, calcolata sulle misure relative allo stesso campione.
- La deviazione standard sperimentale, derivante da errori dell'operatore o dalle condizioni sperimentali, calcolata sul duplicato.

Quando utile per l'analisi dei dati, esse sono state riportate entrambe. Altrimenti, si è riportata soltanto la deviazione standard sperimentale.

Nei grafici è stata riportata solamente la deviazione standard sperimentale. Nei casi in cui non è presente, l'esperimento non è stato svolto in duplicato.

## 4. Risultati

Nel seguente capitolo saranno presentati e discussi i risultati, frutto dell'elaborazione dei dati sperimentali. Sono innanzitutto illustrate le prove testate per definire le condizioni di idrolisi acida ottimali. Successivamente, sono discussi i risultati relativi ai pretrattamenti.

### 4.1 Spettri HPLC

Dall'analisi HPLC sono risultati degli spettri di questo tipo:

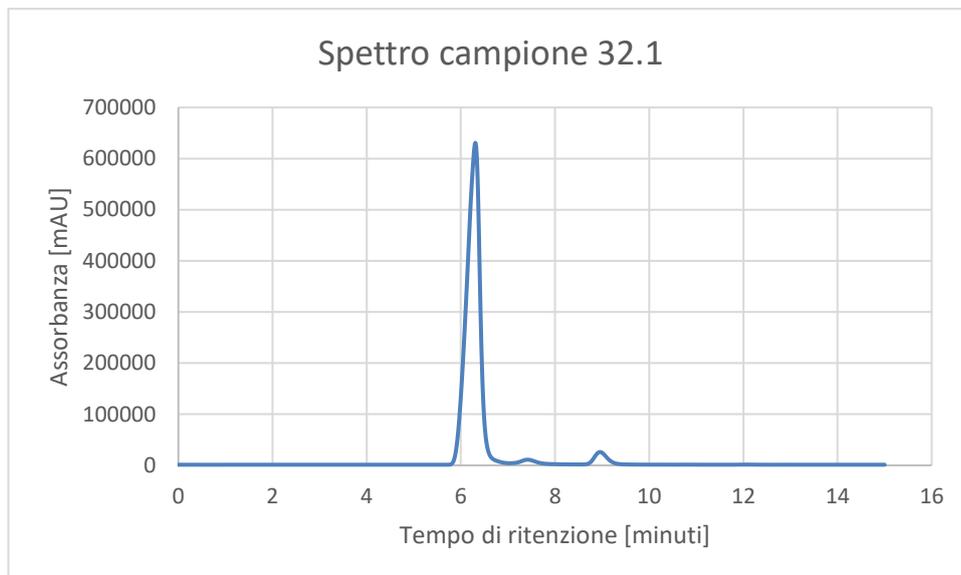


Figura 22: Spettro HPLC di un campione analizzato

Il picco relativo al glucosio è quello con un tempo di ritenzione di 8,9 minuti circa. Si può notare che questo tipo di analisi permette di valutare la concentrazione di glucosio nonostante la presenza di altre sostanze a concentrazione molto alta. Ad esempio, il picco a 6,2 minuti è probabilmente dovuto a un sale che si forma durante la neutralizzazione.

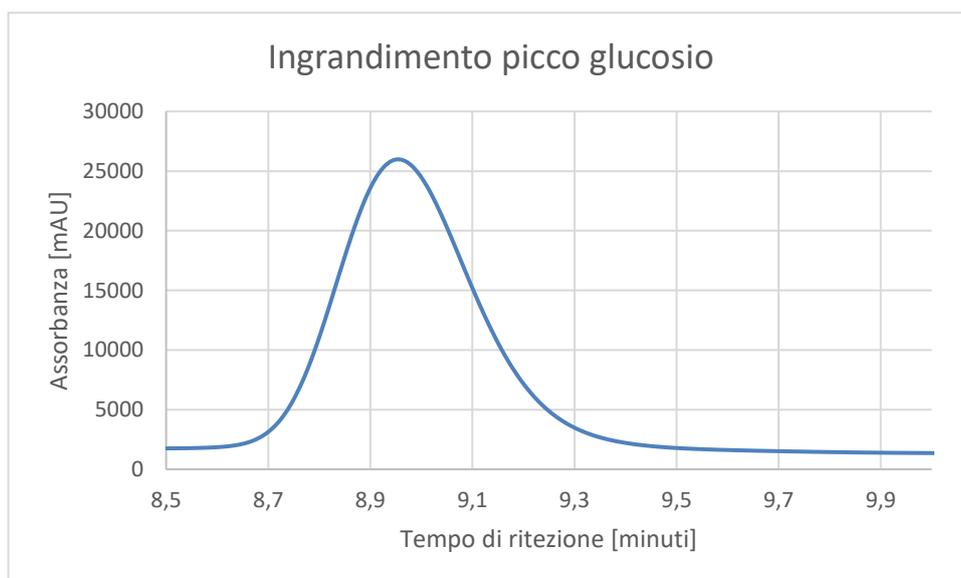


Figura 23: Spettro HPLC di uno dei campioni analizzati, ingrandimento sul picco relativo al glucosio

È quindi possibile calcolare l'area del picco di nostro interesse e da esso, tramite le rette di taratura, risalire alla concentrazione di glucosio nelle soluzioni.

## 4.2 Idrolisi con acido fosforico

La prima idrolisi ad essere testata è stata un'idrolisi con acido fosforico.

La reazione è stata condotta a 100°C con una concentrazione di acido del 6% (w/v) e un carico del 5% (w/v), sia su campioni pretrattati che non pretrattati, e ha avuto una durata di 2 ore. I campioni sono poi stati analizzati utilizzando la colonna HPLC Blunox.

È risultato che queste condizioni di reazione non erano adatte allo scopo. Dall'analisi all'HPLC non era infatti possibile ottenere la quantità di glucosio prodotta dalla degradazione della cellulosa. L'utilizzo di questo acido ha causato la presenza di un picco, probabilmente dovuto alla formazione di un sale, con area particolarmente elevata a tempi di ritenzione simili a quelli del glucosio, di conseguenza non è stato possibile calcolare la concentrazione di glucosio ottenuta. Gli spettri non hanno registrato due picchi vicini distinti, probabilmente a causa della sovrapposizione dei due, o per la presenza del solo sale senza glucosio. Questa ultima ipotesi è avvalorata dal fatto i campioni, post idrolisi, presentavano un residuo solido di massa simile a quella del cotone di partenza.

## 4.3 Idrolisi con acido solforico

Si è quindi deciso di utilizzare l'acido solforico, per verificare se esso riuscisse a idrolizzare i campioni.

La scelta dell'acido solforico ha anche permesso di migliorare la leggibilità degli spettri, in quanto la fase mobile delle colonne HPLC utilizzate per l'analisi è a sua volta una soluzione di acido solforico; di conseguenza, negli spettri non c'è un picco dovuto al solvente che potrebbe falsare l'analisi.

### 4.3.1 Definizione delle condizioni di reazione ottimali

Basandosi sulla letteratura, sono state inizialmente testate delle condizioni di reazione con diverse concentrazioni di acido solforico, temperature, carichi e durate [39, 41]. Gli esperimenti sono stati svolti in bottiglie di vetro agitate, due su ogni piastra riscaldante.

Concentrazione di acido [%] (w/v)	Temperatura [°C]	Durata dell'idrolisi [h]	Carico	Area HPLC	Resa calcolata con retta di taratura [%] (w/w)
45	40	1,5	7	98285	-10,36
55	40	1,5	7	1320656	56,00
60	40	1,5	9,69	251514	-2,64
60	80	3,5	9,69	134707	-10,86

Tabella 7: Resa di idrolisi eseguita con diverse concentrazioni, temperature e carichi

Le concentrazioni negative in realtà sono il risultato di un errore nella retta di taratura della colonna HPLC 1, poiché essa non passa da (0;0). Quindi, corrispondono a concentrazioni molto basse nel campione diluito, e l'errore si moltiplica una volta considerato l'indice di diluizione.

Osservando i risultati si può concludere che, dopo l'idrolisi con acido al 45% (w/v), nello spettro HPLC è presente un picco rappresentativo del glucosio, ma con un'area molto piccola, indicativo del fatto che l'acido al 45% (w/v) non è sufficientemente concentrato per idrolizzare il cotone in modo significativo. Come ulteriore conferma di ciò, nel campione idrolizzato era presente un residuo solido.

Per contro, gli spettri HPLC dei campioni idrolizzati con acido al 60% (w/v) presentano a loro volta un picco rappresentativo del glucosio, indice che l'idrolisi è appunto avvenuta, ma

anch'esso piccolo; sono inoltre presenti negli spettri picchi rappresentativi di sottoprodotti del glucosio, indice del fatto che l'idrolisi è avvenuta ma che i suoi prodotti sono stati successivamente degradati. Come ulteriore prova di questa ipotesi, in questo caso non era presente alcun residuo solido.

Lo spettro HPLC del campione idrolizzato con acido al 55% (w/v), infine, presenta un picco molto significativo e una resa in glucosio molto alta.

Si è scelto quindi di utilizzare l'acido solforico al 55% (w/v), a una temperatura di 40°C, con un carico del 7% (w/v) e con una durata della reazione di 1,5 ore, in bottiglie di vetro agitate. Si è testata la differenza di resa nei casi di cotone non pretrattato, cotone pretrattato con alta concentrazione di NaOH e cotone pretrattato con alta concentrazione di urea.

Questi esperimenti sono stati svolti in duplicato. Le analisi su ogni campione sono state svolte in triplicato.

Questa analisi HPLC, così come tutte quelle riportate in seguito, sono state svolte utilizzando la colonna HPLC 2.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/v)	Deviazione standard sperimentale
Non pretrattato	/	/	/	/	34,57	7,70
Exp10	-20	6	12	0	28,57	/*
Exp26	-20	6	14	12	37,91	9,58

Tabella 8: Resa di idrolisi di campioni che hanno subito diversi pretrattamenti alcalini e idrolisi con acido solforico al 55% (w/v) in bottiglie di vetro, a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

\*non calcolabile in quanto vi è stato un errore nell'analisi di uno dei due campioni, che ha portato a risultati privi di senso.

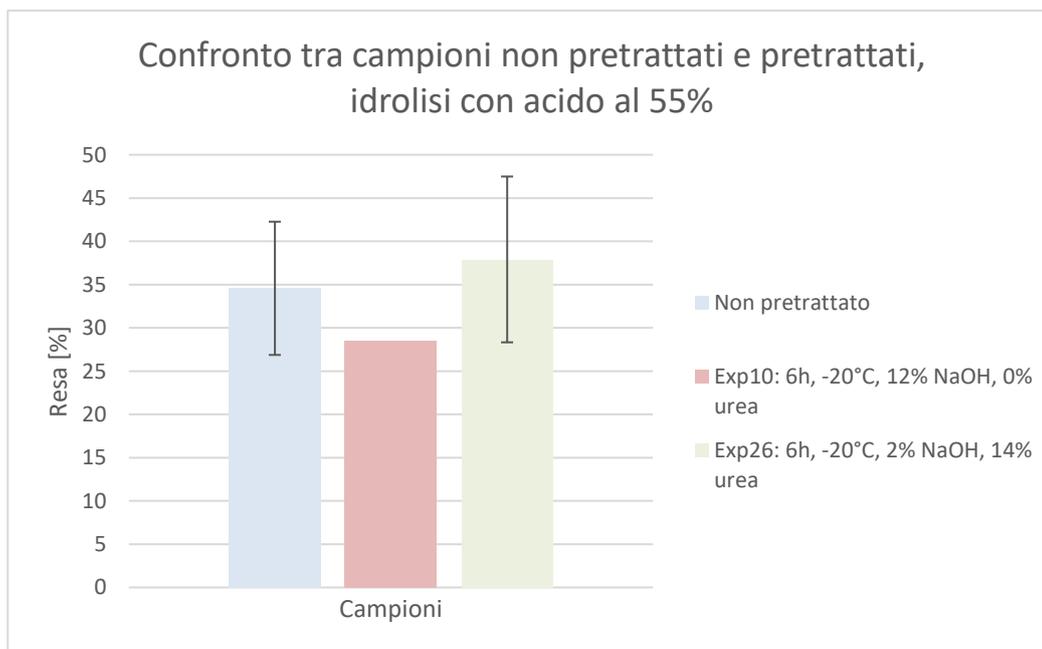


Figura 24: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in bottiglie di vetro con acido solforico al 55% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

Come si può osservare dal grafico, la deviazione standard sui dati ottenuti risulta così alta da rendere difficili ulteriori valutazioni: essa è infatti nettamente più alta dello scarto tra i dati stessi.

Si è perciò deciso di modificare il setting utilizzato, per valutare se in tal modo vi fosse un abbassamento della deviazione standard.

Si è scelto quindi di condurre l'idrolisi in palloni agitati. Essi, essendo sospesi e quindi non a contatto col fondo della piastra, avrebbero garantito una temperatura più uniforme durante l'idrolisi.

Si è quindi condotta un'idrolisi con temperatura di 40°C, durata di 1,5 ore, carico del 7% (w/v), su campioni non pretrattati e pretrattati. In questo caso, è stato utilizzato acido solforico al 50% (w/v). Ogni esperimento è stato condotto in triplicato e ogni campione è stato analizzato in duplicato.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Non pretrattato	/	/	/	/	15,46	0,31
Exp10	-20	6	12	0	26,69	1,21
Exp26	-20	6	14	12	26,18	7,21

Tabella 9: Resa di idrolisi di campioni che hanno subito diversi pretrattamenti alcalini e idrolisi con acido solforico al 50% (w/v) in palloni di vetro, a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

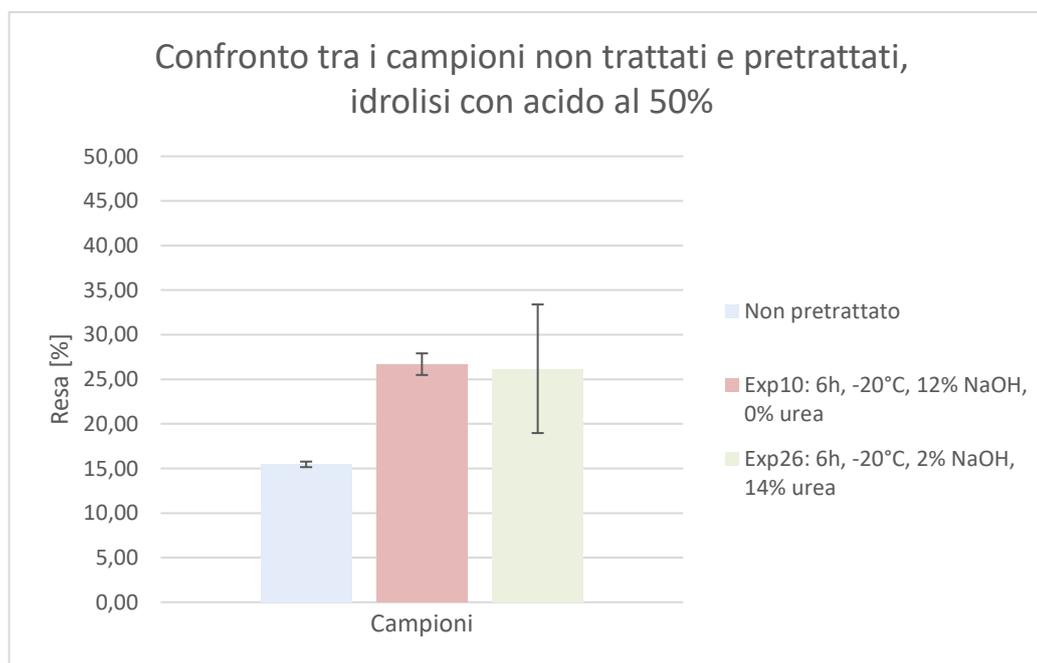


Figura 25: resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro con acido solforico al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

In questo caso si possono fare alcune osservazioni importanti: la prima è che la differenza di resa tra campioni non pretrattati e pretrattati è più evidente, probabilmente a causa della concentrazione di acido più bassa utilizzata. La seconda è che la deviazione standard si è abbassata, sebbene rimanga significativa. La terza è che le rese sono più basse rispetto al caso con acido al 55% (w/v), indice del fatto che, anche utilizzando acido al 55% (w/v), non si rischia

di incorrere in errori dovuti al consumo del glucosio da parte dell'acido stesso. Infine, la deviazione standard sembra essere più alta nel caso in cui il campione è pretrattato con una concentrazione bassa di NaOH.

Conseguentemente a queste osservazioni, si è proceduto a modificare ulteriormente il setting. Per aumentare l'uniformità della temperatura e dell'agitazione all'interno dei palloni utilizzati per l'idrolisi, si sono utilizzate due piastre separate (un pallone per piastra).

È stata quindi svolta un'idrolisi con acido al 50% (w/v), della durata di 1,5 ore, a una temperatura di 40°C, con un carico del 7% (w/v).

Ogni esperimento è stato condotto in duplicato o ogni analisi è stata svolta in triplicato.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Non pretrattato	/	/	/	/	13,08	2,69
Exp10	-20	6	12	0	40,95	5,30
Exp26	-20	6	14	12	35,66	2,79

Tabella 10: Resa di idrolisi di campioni che hanno subito diversi pretrattamenti alcalini e idrolisi con acido solforico al 50% (w/v) in palloni di vetro, su piastre separate, a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

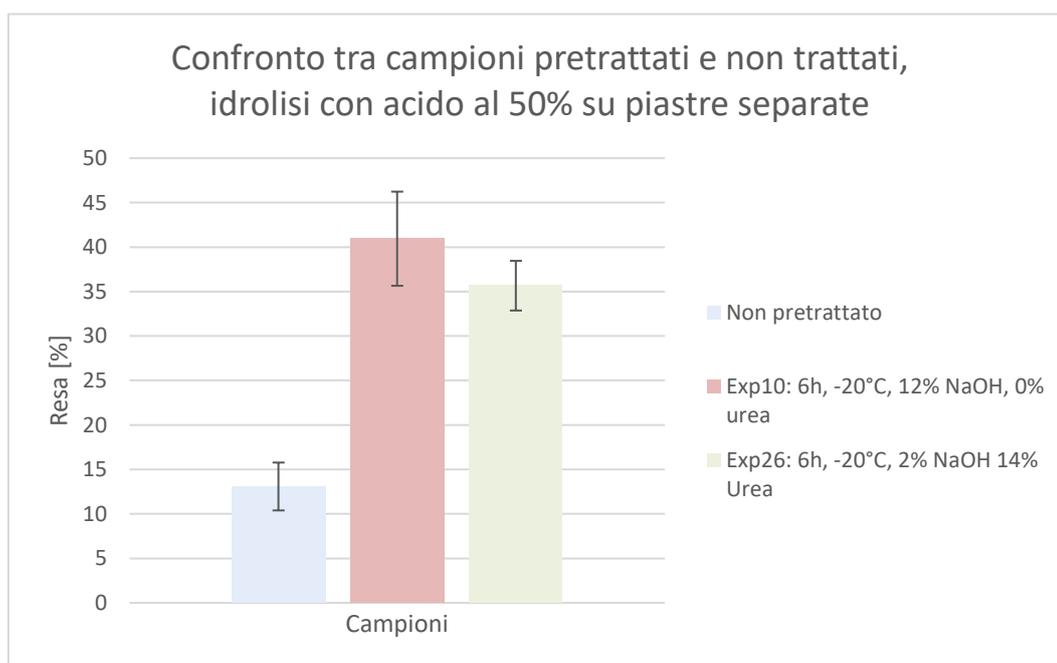


Figura 26: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro (su piastre separate) con acido al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

Si può osservare che, in questo caso, le deviazioni standard sono mediamente più basse, e soprattutto più uniformi; si è quindi deciso di procedere mantenendo i campioni su piastre separate.

È quindi stato fatto un ulteriore confronto tra campioni pretrattati allo stesso modo e idrolizzati con acido a concentrazione 50% (w/v) e 55% (w/v), per stabilire quale delle due concentrazioni portasse a una resa più alta.

Innanzitutto, si può osservare una differenza di colore tra campioni pretrattati per 1,5 ore a 40°C, con un upload del 7% (w/v), con concentrazioni di acido di rispettivamente 50 e 55% (w/v), indipendentemente dal pretrattamento utilizzato.



*Figura 27: Prodotto di un'idrolisi della durata di 1,5 ore, condotta a 40°C, con un upload del 7% (w/v) e una concentrazione di acido solforico del 50%*



*Figura 28: Prodotto di un'idrolisi della durata di 1,5 ore, condotta a 40°C, con un upload del 7% (w/v) e una concentrazione di acido solforico del 55%*

Risulta evidente che il campione idrolizzato con acido al 55% (w/v) è giallo e più limpido, mentre quello idrolizzato con acido al 50% (w/v) ha un colore più tendente al grigio.

Una differenza si riscontra anche nella resa. Di seguito sono messi a confronto campioni che hanno subito lo stesso pretrattamento, ma sono stati idrolizzati con acido a diversa concentrazione:

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp10, acido 50% (w/v)	-20	6	12	0	40,95	5,30
Exp10, acido 55% (w/v)	-20	6	12	0	43,54	1,32

*Tabella 11: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 12% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v)*

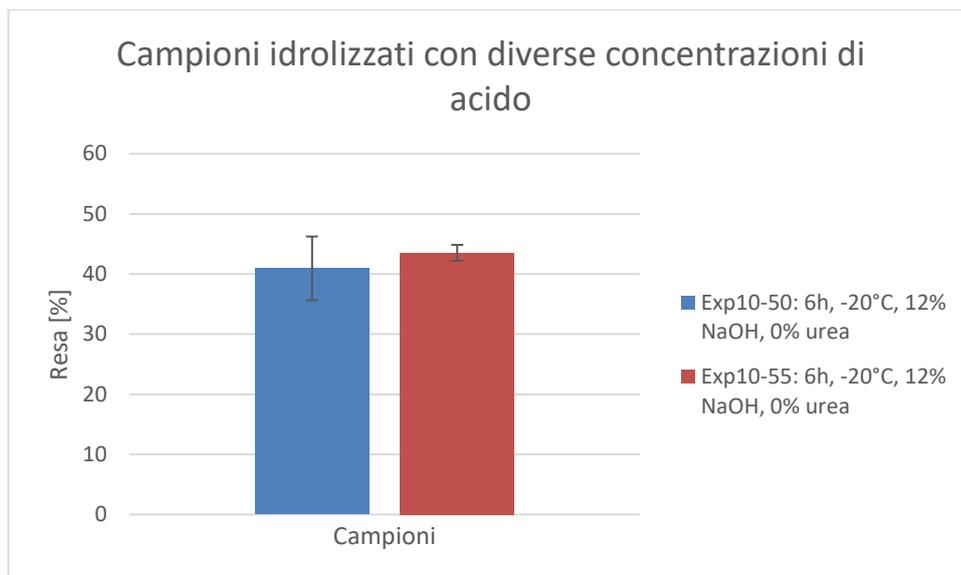


Figura 29: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 12% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v)

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp26, acido 50% (w/v)	-20	6	14	12	35,66	2,79
Exp26, acido 55% (w/v)	-20	6	2	14	46,29	2,38

Tabella 12: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 2% (w/v) e urea 14% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v)

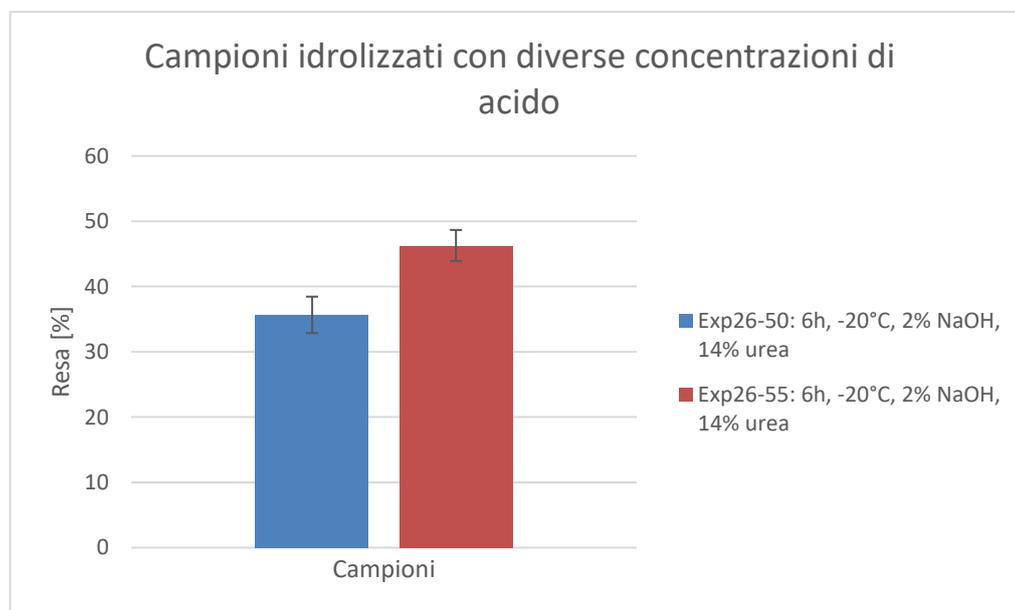


Tabella 13: Confronto tra campioni pretrattati a -20°C per 6 ore, con NaOH 2% (w/v) e urea 14% (w/v), e idrolizzati con acido solforico al 50 e 55% (w/v)

Dai risultati illustrati si può dedurre che la concentrazione di acido solforico ottimale per l'idrolisi acida è il 55% (w/v), perché garantisce una resa più alta.

Ulteriori prove di idrolisi sono state quindi condotte con acido al 55% (w/v), con campioni su piastre separate. Questo ha permesso di fare altre valutazioni sulla deviazione standard dei campioni, che saranno rapidamente illustrate di seguito, prima di passare all'analisi dei dati.

Osservando i risultati dell'idrolisi di campioni pretrattati a -20°C, si osserva che la deviazione standard è mediamente bassa (inferiore a 5):

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp1	-20	2	2	0	37,40	10,84
Exp6	-20	6	7	0	45,53	1,40
Exp9	-20	2	12	0	41,97	4,81
Exp10	-20	6	12	0	43,54	1,32
Exp22	-20	6	12	7	43,20	2,79
Exp26	-20	6	2	14	46,29	2,38

Tabella 14: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a -20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

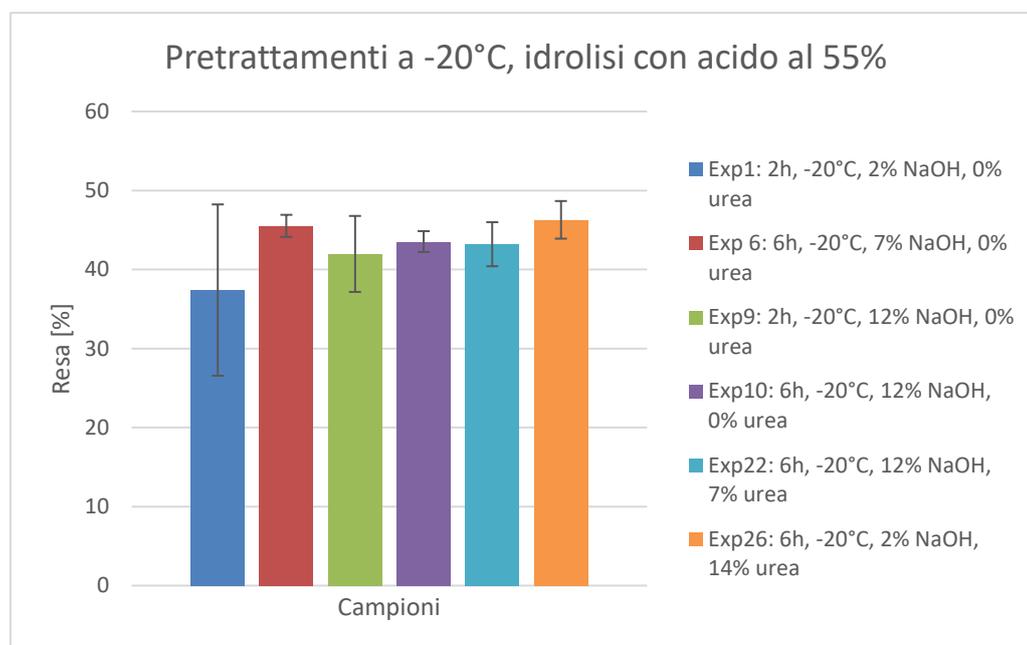


Figura 30: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a -20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

Mentre, osservando i risultati di campioni pretrattati a 20°C e idrolizzati nelle stesse condizioni, la deviazione standard risulta in media più alta:

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp3	20	2	2	0	37,25	9,70
Exp4	20	6	2	0	33,29	8,27
Exp12	20	6	12	0	30,24	8,18
Exp20	20	6	7	7	39,13	6,26
Exp23	20	2	12	7	40,85	10,72
Exp27	20	2	2	14	37,33	1,96
Exp28	20	6	2	14	37,40	6,78

Tabella 15: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a 20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

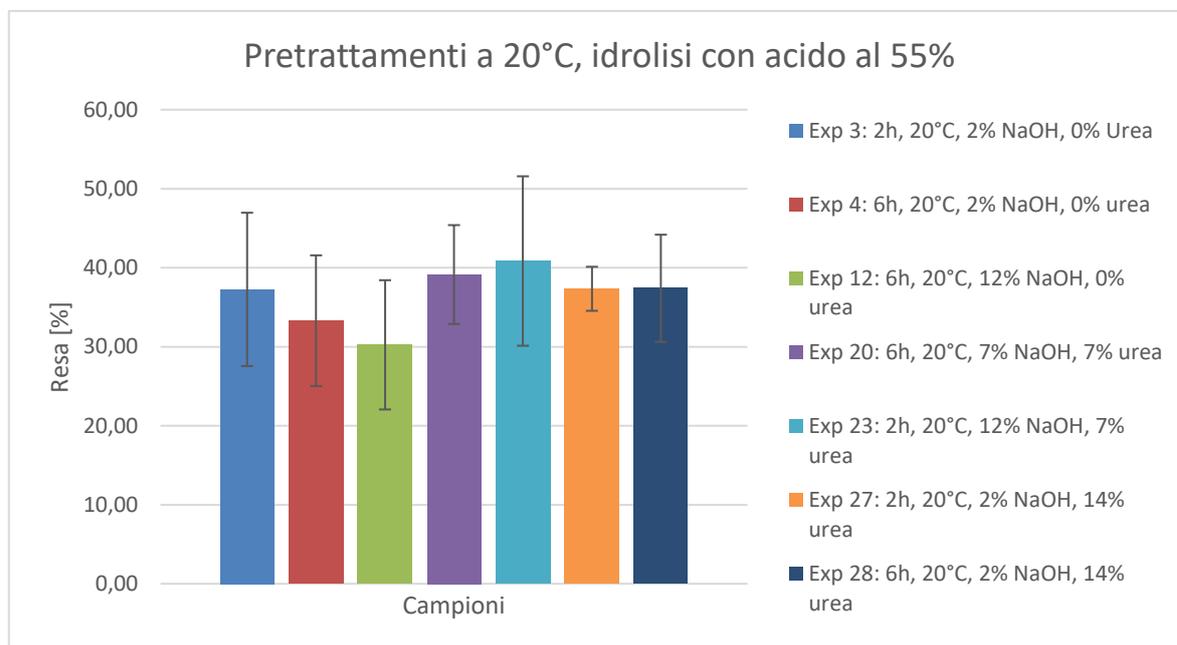


Figura 31: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati a 20°C, idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

Un altro confronto interessante è tra campioni che hanno subito pretrattamenti a bassa concentrazione e ad alta concentrazione.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp1	-20	2	2	0	37,40	10,84
Exp3	20	2	2	0	37,25	9,70
Exp4	20	6	2	0	33,29	8,27
Exp6	-20	6	7	0	45,53	1,40
Exp20	20	6	7	7	39,13	6,26
Exp22	-20	6	12	7	43,20	2,79
Exp23	20	2	12	7	40,85	10,72

Tabella 16: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

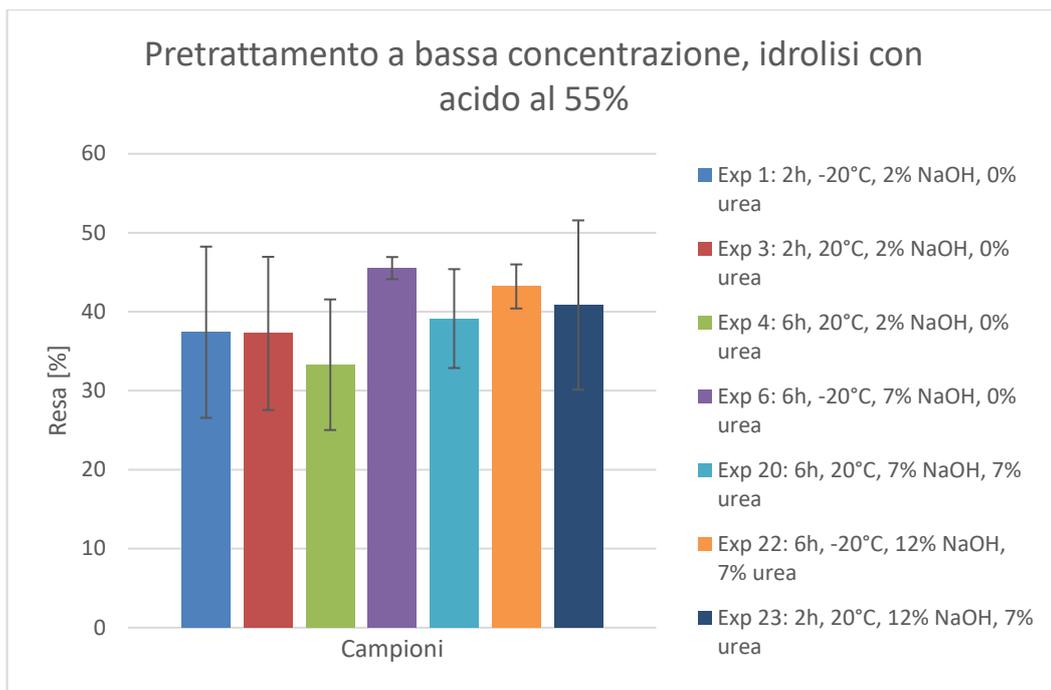


Figura 32: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp9	-20	2	12	0	41,97	4,81
Exp10	-20	6	12	0	43,54	1,32
Exp12	20	6	12	0	30,24	8,18
Exp22	-20	6	12	7	43,20	2,79
Exp23	20	2	12	7	40,85	10,72
Exp26	-20	6	2	14	46,29	2,38
Exp27	20	2	2	14	37,33	1,96
Exp28	20	6	2	14	37,40	6,78

Tabella 17: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

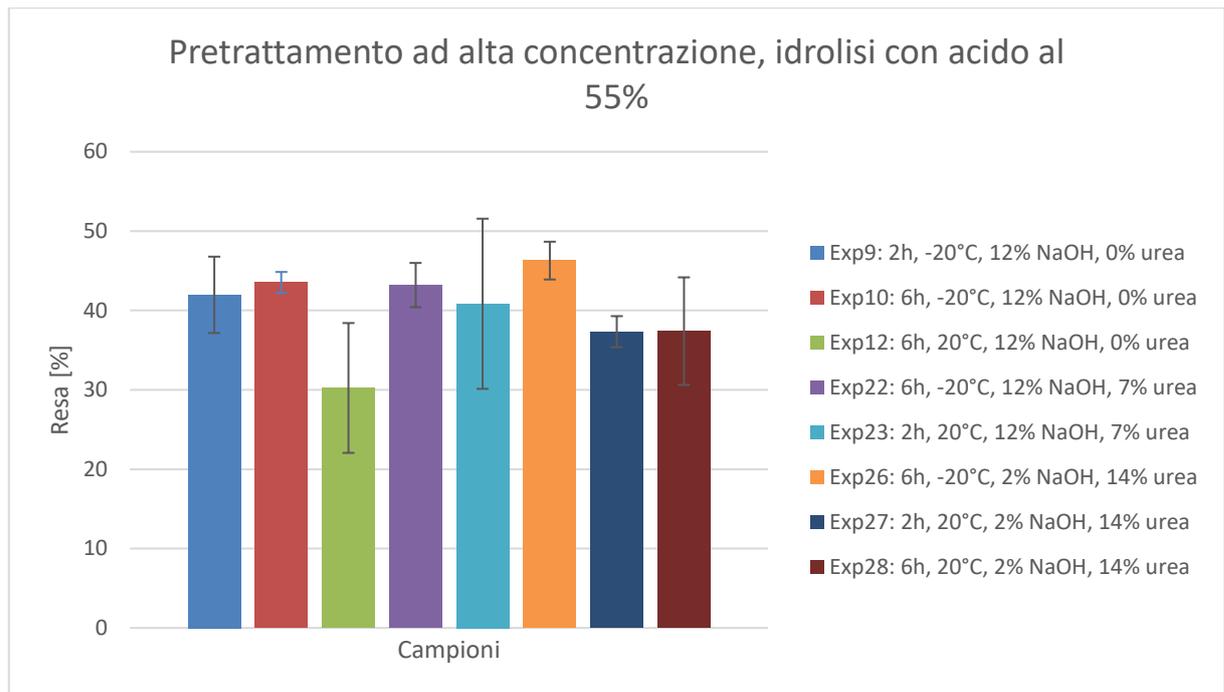


Figura 33: Resa e deviazione standard di campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH e urea; idrolisi con acido solforico al 55% (w/v)

Dai dati appena illustrati si può dedurre che l'incidenza dei campioni con una deviazione standard alta (ovvero superiore a 5-6) è maggiore nel caso di pretrattamenti a bassa concentrazione.

È possibile concludere che l'errore sperimentale in prove di questo tipo è molto alto e difficile da ridurre, soprattutto nei casi di pretrattamenti a bassa concentrazione e a temperatura ambiente. Conseguentemente, nell'analisi dei dati si è deciso di considerare la resa media degli esperimenti svolti in duplicato, puntando all'individuazione di tendenze di crescita o decrescita.

## 4.4 Effetto dei pretrattamenti

### 4.4.1 Differenze morfologiche tra campioni pretrattati

Dopo il pretrattamento e l'essiccamento in stufa, la morfologia dei campioni risulta diversa da quella dei campioni non pretrattati chimicamente. Inoltre, essa varia a seconda del pretrattamento utilizzato.

Risulta, ad esempio, che i campioni pretrattati con alte concentrazioni di NaOH sono più rigidi e compatti. Questo è evidenziato nei casi in cui il pretrattamento sia stato svolto per tempi più lunghi e a temperatura più bassa.



*Figura 34: Campione pretrattato con 12% (w/v) NaOH, per 6 ore, a -20°C*



*Figura 35: Campione pretrattato con 12% (w/v) NaOH, per 6 ore, a -20°C*

Invece, i campioni pretrattati con basse concentrazioni di NaOH, indipendentemente dalla concentrazione di urea, risultano più morbidi, sebbene siano comunque più compatti rispetto ai campioni non pretrattati.



Figura 36: Campione pretrattato con 2% (w/v) NaOH e 14% (w/v), per 6 ore, a -20°C

#### 4.4.2 Effetto dei pretrattamenti sulla resa

Dagli esperimenti svolti sono stati confermati i risultati riportati in letteratura: l'utilizzo di pretrattamenti aumenta significativamente la resa, sia per pretrattamenti ad alta concentrazione di NaOH, sia per pretrattamenti ad alta concentrazione di urea e bassa concentrazione di NaOH.

Ad esempio, di seguito sono riportati i risultati relativi a un'idrolisi di 1,5 ore a 40°C, con acido solforico al 50% (w/v) e carico del 7% (w/v), condotta in palloni di vetro agitati, in duplicato, su piastre separate.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
<b>Non pretrattato</b>	/	/	/	/	13,08	2,69
<b>Exp10</b>	-20	6	12	0	40,95	5,30
<b>Exp26</b>	-20	6	14	12	35,66	2,79

Tabella 18: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro (su piastre separate) con acido al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

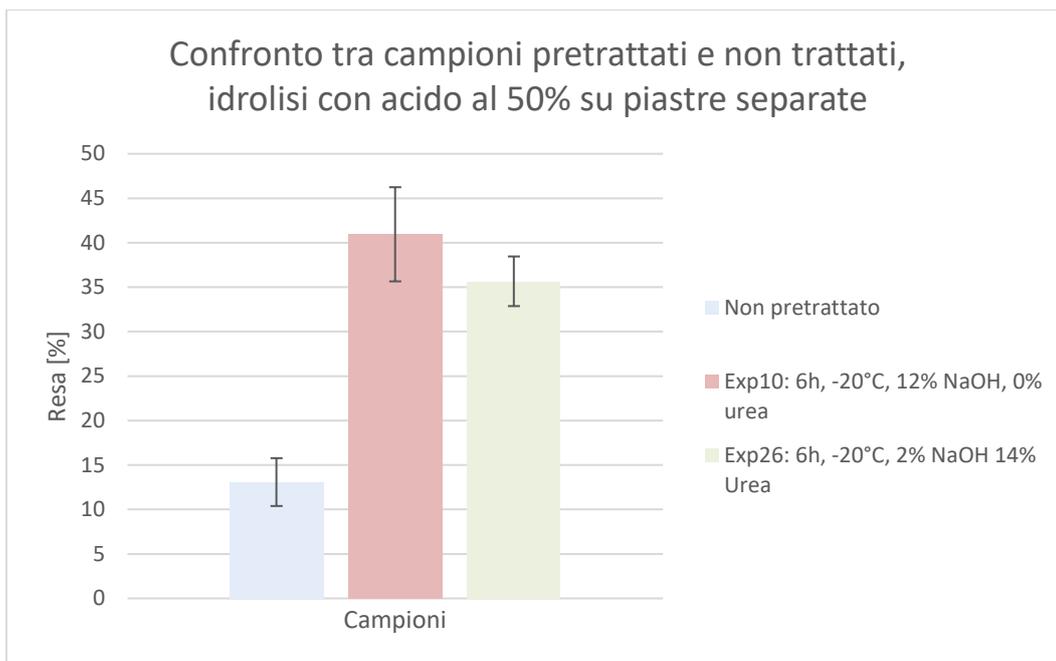


Figura 37: Resa e deviazione standard di campioni non pretrattati e pretrattati; idrolisi svolta in palloni di vetro (su piastre separate) con acido al 50% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v)

Un'informazione potenzialmente di grande interesse a livello industriale, deducibile dal grafico sopra riportato, è che la resa ottenuta con un pretrattamento ad alta concentrazione di urea e a bassa concentrazione di NaOH è paragonabile a quella di un pretrattamento svolto con solo NaOH. Questo indica che esiste la possibilità di svolgere i pretrattamenti con basi organiche, meno inquinanti, mantenendo comunque un significativo miglioramento della resa rispetto al cotone non pretrattato.

#### 4.4.3 Risultati degli esperimenti

Nella tabella sottostante sono riportati i risultati delle prove svolte su campioni pretrattati, usando acido solforico 55% (w/v), a una temperatura di 40°C, con una durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v).

Nei casi in cui gli esperimenti siano denominati come "A" o "B", ciò indica che l'esperimento è stato svolto in duplicato.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard di misura
Exp1 - A	-20	2	2	0	29,74	0,84
Exp1 - B	-20	2	2	0	45,07	0,05
Exp3 - A	20	2	2	0	44,11	0,70
Exp3 - B	20	2	2	0	30,39	0,04
Exp4 - A	20	6	2	0	28,09	4,06
Exp4 - B	20	6	2	0	39,14	0,02
Exp5	-20	2	7	0	46,60	0,88
Exp6 - A	-20	6	7	0	46,51	0,43
Exp6 - B	-20	6	7	0	44,54	0,01
Exp7	20	2	7	0	25,62	4,74
Exp9 - A	-20	2	12	0	45,38	0,01
Exp9 - B	-20	2	12	0	38,57	1,19
Exp10-A	-20	6	12	0	42,60	1,15
Exp10-B	-20	6	12	0	44,47	0,04
Exp11	20	2	12	0	41,17	0,87
Exp12 - A	20	6	12	0	24,46	0,52
Exp12 - B	20	6	12	0	36,02	0,74
Exp13	-20	2	2	7	45,45	0,03
Exp20- A	20	6	7	7	43,56	0,11
Exp20- B	20	6	7	7	32,67	0,01
Exp22- A	-20	6	12	7	45,17	1,10
Exp22- B	-20	6	12	7	41,23	0,06
Exp23- A	20	2	12	7	48,43	0,04
Exp23- B	20	2	12	7	33,27	6,68
Exp25	-20	2	2	14	43,51	0,02
Exp 26 a	-20	6	2	14	47,97	0,87
Exp 26 b	-20	6	2	14	44,61	0,52
Exp27- A	20	2	2	14	35,94	3,85
Exp27- B	20	2	2	14	38,72	2,27
Exp28- A	20	6	2	14	32,60	0,34
Exp28- B	20	6	2	14	42,19	0,01
Exp29	-20	2	7	14	46,27	1,25
Exp33	-20	2	12	14	37,07	1,20
Exp34	-20	6	12	14	48,39	0,23
Exp35	20	2	12	14	42,80	0,02
Exp36	20	6	12	14	48,40	0,01

Tabella 19: Risultati di idrolisi condotte su campioni pretrattati, con acido solforico 55% (w/v), 1,5 ore, 40°C, carico del 7% (w/v)

A partire da questi dati è stato possibile, utilizzando CAT, fare una valutazione dell'andamento delle rese in funzione delle variabili testate.

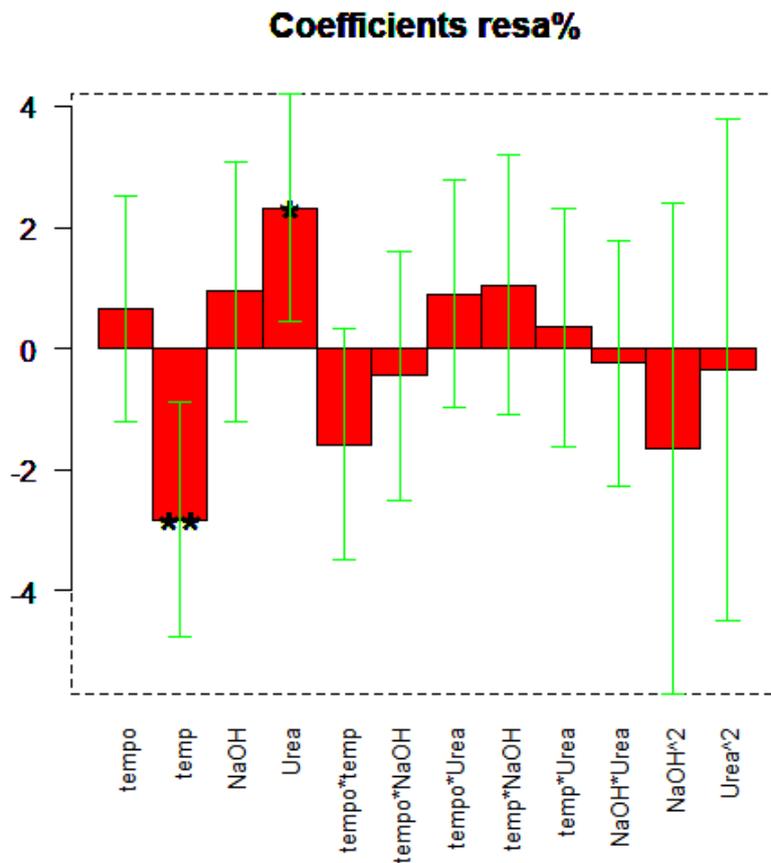
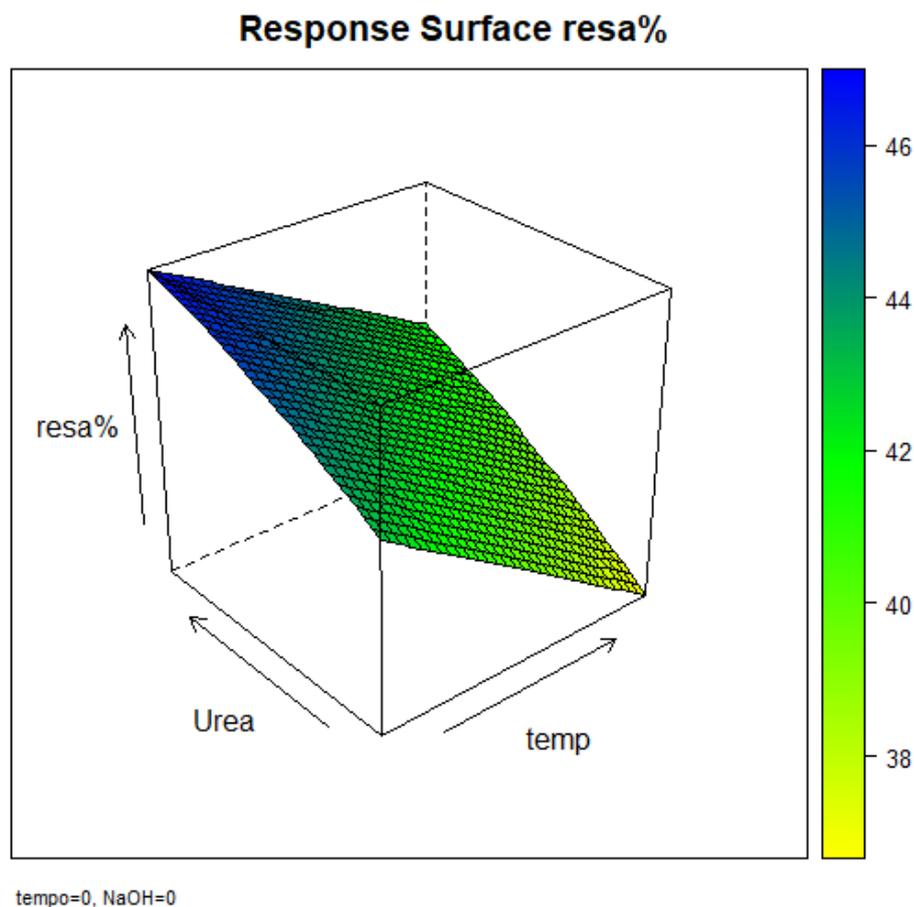


Figura 38: Valutazione dell'andamento delle rese rispetto alle variabili testate

L'intervallo di confidenza indica con quale livello di accuratezza è descritta la correlazione tra variabili. A causa della grande variabilità tra le ripetizioni dello stesso esperimento, l'interpretazione delle correlazioni risulta complessa.

Vi sono però due casi, segnalati da asterischi, in cui si può individuare una correlazione tra variabile e resa, ovvero la concentrazione di urea e la temperatura.

Si può stabilire con certezza che un aumento della concentrazione di urea e una diminuzione della temperatura causano un aumento della resa. Questo risulta ancora più evidente se si considera la superficie di risposta relativa a queste due variabili:



*Figura 39: Superficie di risposta della resa in funzione della concentrazione di urea e della temperatura dell'esperimento*

È possibile fare ulteriori considerazioni basandosi sulla media dei risultati ottenuti. L'andamento delle rese suggerisce, infatti, che una maggiore concentrazione di NaOH conduca a una resa più alta.

L'andamento delle rese suggerisce anche che una superiore durata del pretrattamento conduca a una resa superiore nel caso di campioni pretrattati con urea. Questo non si verifica nel caso di campioni pretrattati con NaOH. Si può ipotizzare che la ragione sia che l'urea ha un'azione più lenta rispetto all'NaOH sul tessuto, e che un'esposizione troppo lunga del campione all'NaOH porti a una parziale idrolisi già nella fase di pretrattamento con un conseguente peggioramento della resa.

#### 4.4.4 Effetto dell'invecchiamento

##### 4.4.4.1 Effetto dell'invecchiamento su campioni pretrattati

Per valutare se e come l'invecchiamento di un campione pretrattato influisse sulla resa dell'idrolisi, si sono messe a confronto la resa dell'idrolisi di un campione pretrattato pochi giorni prima dell'idrolisi stessa, e la resa di un campione pretrattato alcuni mesi prima dell'idrolisi.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp28-new	6	20	2	14	42,19	/
Exp28-old	6	20	2	14	49,45	/

Tabella 20: Resa di campioni pretrattati con una concentrazione di NaOH del 2% e una concentrazione di urea del 14%, per 6 ore, a una temperatura di 20°C, 48 prima dell'idrolisi (Exp28-new) e 3 mesi prima dell'idrolisi (Exp28-old), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v)

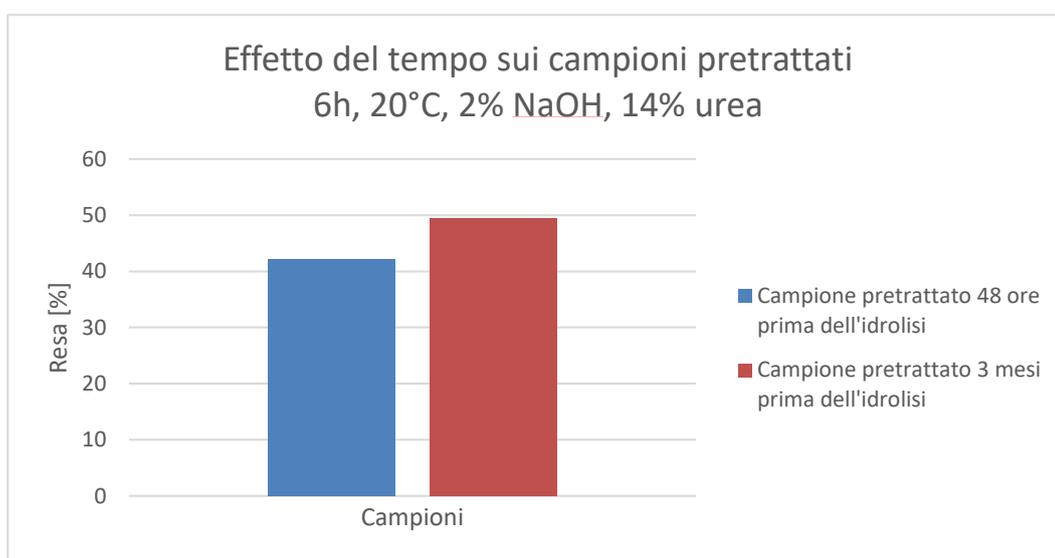


Figura 40: Resa di campioni pretrattati con una concentrazione di NaOH del 2% e una concentrazione di urea del 14%, per 6 ore, a una temperatura di 20°C, 48 ore prima dell'idrolisi (Exp28-new) e 3 mesi prima dell'idrolisi (Exp28-old), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v)

Come si può osservare dai risultati, l'invecchiamento del campione non peggiora la resa; anzi, si è ottenuta una resa migliore rispetto al caso del pretrattamento più recente. Questo è interessante perché, nell'ottica di una possibile industrializzazione del processo, permette una relativa indipendenza tra le due fasi di pretrattamento e idrolisi.

#### 4.4.4.2 Effetto dell'invecchiamento sull'idrolizzato

In seguito all'idrolisi, i campioni sono stati portati a pH = 2 e analizzati. L'idrolizzato è stato poi conservato in un freezer a -20°C. A distanza di alcuni mesi, alcuni campioni sono stati ri-analizzati, con i risultati che seguono.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Tempo tra idrolisi e analisi
10-50	-20	6	12	0	44,69	Poche ore
10-50	-20	6	12	0	48,21	3 mesi

Tabella 21: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a -20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 3 mesi

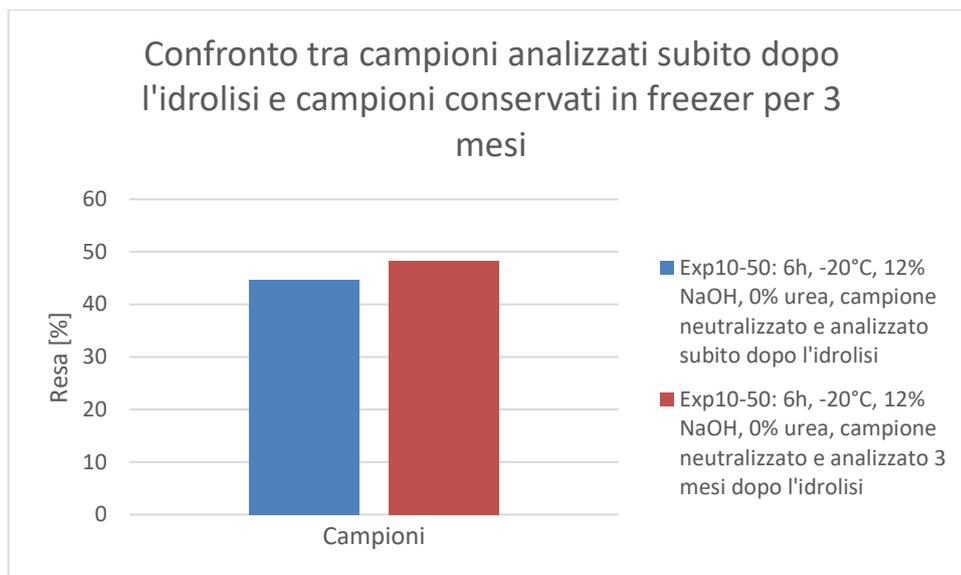


Figura 41: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a -20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 3 mesi

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Tempo tra idrolisi e analisi
Exp12-old	20	6	12	0	46,16	Poche ore
Exp12-old	20	6	12	0	48,42	1 mese

Tabella 22: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a 20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 1 mese

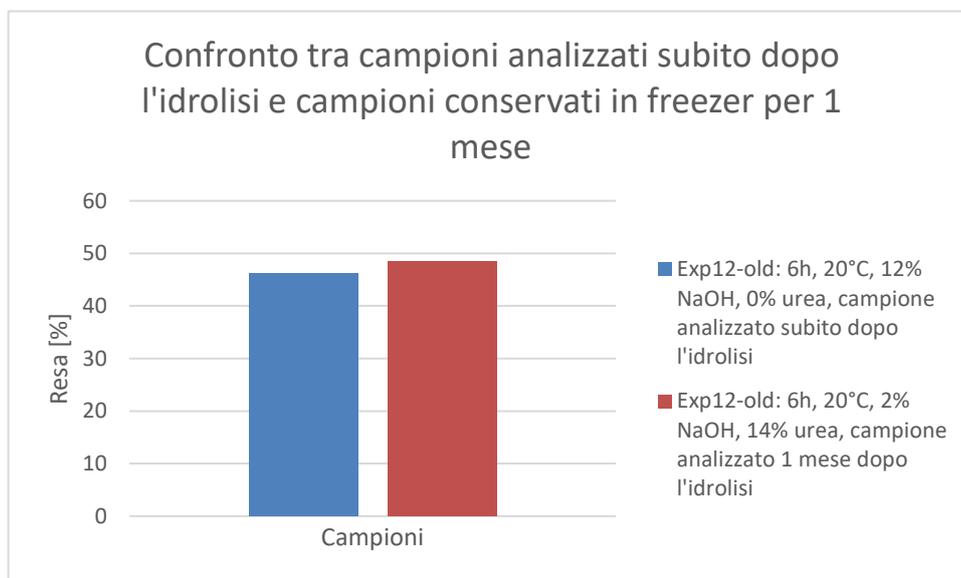


Figura 42: Effetto dell'invecchiamento sulla resa di un campione pretrattato per 6h, a 20°C, 12% NaOH, 0% urea, idrolizzato con acido solforico 50% (w/v) e conservato in freezer per 1 mese

Da queste osservazioni risulta che la resa non peggiora con l'invecchiamento dell'idrolizzato, ma che anzi si alza, soprattutto nei casi di idrolisi con acido solforico al 50%

(w/v). Questo indica probabilmente che un'idrolisi lievemente più lunga (ad esempio della durata di 2 ore) potrebbe migliorare la resa senza degradare il campione.

#### 4.4.5 Analisi su altri tessuti

##### 4.4.5.1 Cotone bianco polverizzato



Figura 43: Campione di cotone bianco polverizzato

Ipotizzando che una maggiore superficie di contatto cotone-soluzione potesse migliorare l'efficacia dei pretrattamenti e dell'idrolisi, sono stati idrolizzati dei campioni di cotone bianco polverizzati e pretrattati, mettendone a confronto la resa con quella di campioni triturati che avevano subito lo stesso pretrattamento.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
<b>Exp10 – triturato</b>	6	-20	12	0	40,95	5,30
<b>Exp 10 - polverizzato</b>	6	-20	12	0	38,14	0,67

Tabella 23: Resa e deviazione standard di campioni triturati (Exp10-triturato) e polverizzati (Exp10-polverizzato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 12% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v)

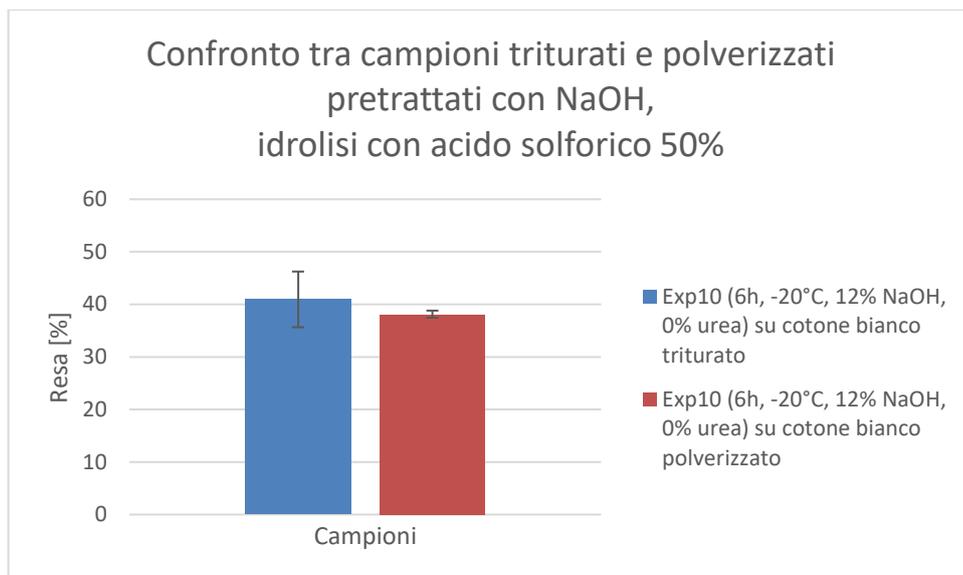


Figura 44: Resa e deviazione standard di campioni triturati (Exp10-triturato) e polverizzati (Exp10-polverizzato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 12% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v)

Per quanto riguarda il campione pretrattato con NaOH al 12% (w/v), la resa è stata simile al caso del campione triturato, sebbene lievemente più bassa.

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp26 – triturato	6	-20	2	14	35,66	2,79
Exp26 - polverizzato	6	-20	2	14	21,17	11,94

Tabella 24: Resa e deviazione standard di campioni triturati (Exp26-triturato) e polverizzati (Exp26-polverizzato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14%, idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v)

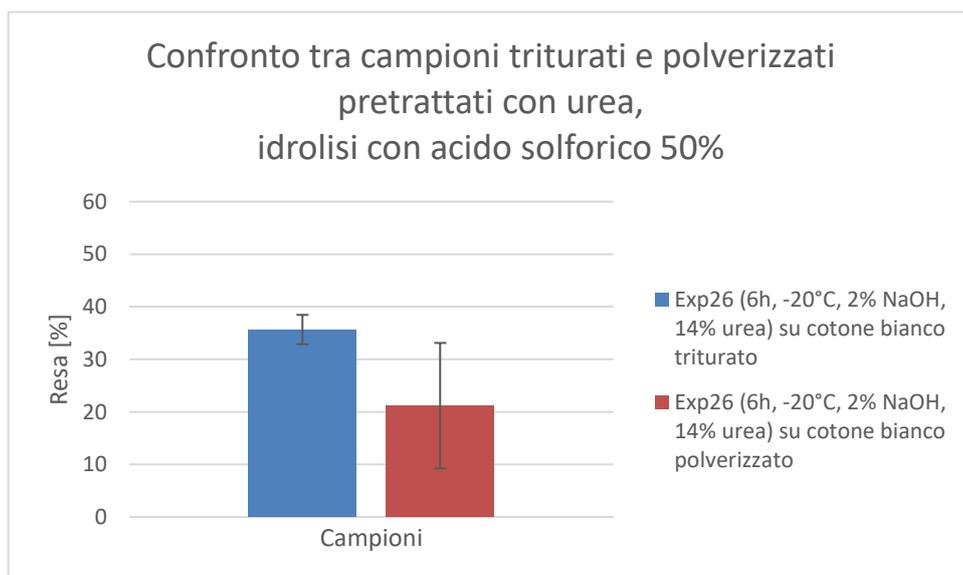


Figura 45: Resa e deviazione standard di campioni triturati (Exp26-triturato) e polverizzati (Exp26-polverizzato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14%, idrolizzati con acido solforico al 50% (w/v)

Se si osservano i risultati dell'idrolisi su campioni pretrattati con una soluzione ad alta concentrazione di urea e bassa concentrazione di NaOH, si possono notare due cose: la prima è che, così come per l'altro pretrattamento, il campione polverizzato non presenta una resa più alta rispetto a quello triturato; anzi, in questo caso presenta una resa media significativamente più bassa. Ma, soprattutto, è interessante notare che in questo caso la deviazione standard del campione polverizzato è molto alta. Questo è spiegabile se si considera che, come riportato in precedenza, i campioni pretrattati con una bassa concentrazione di NaOH non subivano lo stesso compattamento di quelli pretrattati con un'alta concentrazione di NaOH; conseguentemente, nel caso di un pretrattamento a bassa concentrazione di NaOH il tessuto triturato risultava particolarmente difficile da maneggiare e tendeva a perdere pulviscolo e ad attaccarsi alle pareti del pallone utilizzato per l'idrolisi; dinamica a cui si possono facilmente ricondurre la resa più bassa e la deviazione standard più alta rispetto al caso triturato.

#### 4.4.5.2 Cotone colorato triturato

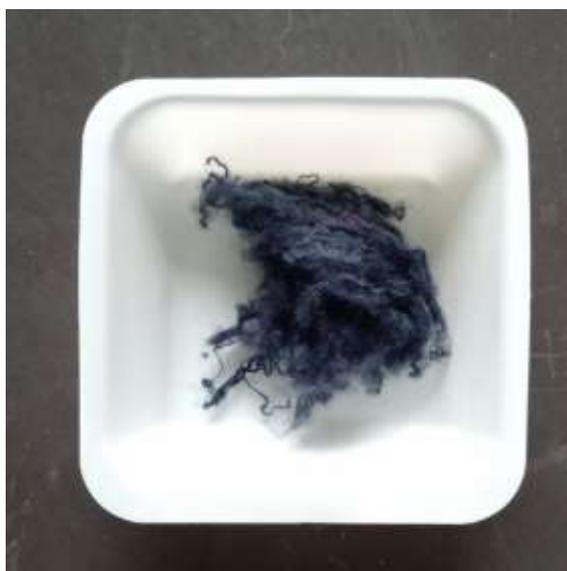
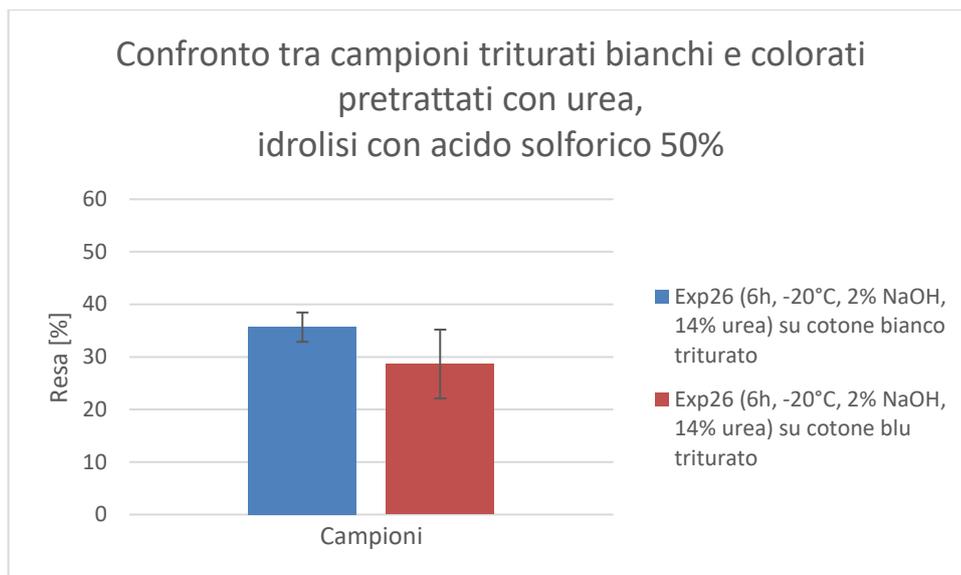


Figura 46: Campione di cotone colorato triturato

Per ottenere maggiori informazioni sull'applicabilità del processo studiato in questa tesi, si è scelto di testare pretrattamenti e idrolisi anche su un'altra tipologia di tessuto riportata frequentemente in letteratura, ovvero il cotone colorato [14].

Esperimento	Temperatura del pretrattamento [°C]	Durata del pretrattamento [h]	Concentrazione di NaOH [%] (w/v)	Concentrazione di urea [%] (w/v)	Resa [%] (w/w)	Deviazione standard sperimentale
Exp26 – bianco	6	-20	2	14	35,66	2,79
Exp26 – colorato	6	-20	2	14	28,66	6,54

Tabella 25: Resa e deviazione standard di campioni di cotone bianco (26-bianco) e colorato (26-colorato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 50%



*Figura 47: Resa e deviazione standard di campioni di cotone bianco (26-bianco) e colorato (26-colorato) pretrattati per 6 ore, a -20°C, con una concentrazione di NaOH del 2% (w/v) e una concentrazione di urea del 14% (w/v), idrolizzati con acido solforico al 50%*

Come da letteratura, la resa media nel caso di un campione colorato risulta più bassa rispetto a quella di un campione bianco a parità di pretrattamento e condizioni di idrolisi. La resa è comunque da considerarsi significativa, indice dell'applicabilità del processo anche a tessuti diversi dal cotone bianco.

È però da tenere in considerazione che le soluzioni ottenute da questo processo risultavano blu anche dopo tutte le filtrazioni, segno che la soluzione ottenuta da questa idrolisi fosse comunque meno pura rispetto al caso del cotone bianco e che necessitasse un ulteriore passaggio di rimozione del colorante.



*Figura 48: Campione di cotone colorato idrolizzato*

#### 4.4.6 Considerazioni sulla sostenibilità del processo

##### 4.4.6.1 Perdita di massa

Un'informazione interessante da considerare è la perdita di massa dei campioni durante il pretrattamento. Questo perché, nell'ottica di un processo su larga scala, la resa sarebbe calcolata

non sulla massa immediatamente prima dell'idrolisi, come nel caso di questa tesi, ma sulla massa iniziale di cotone da pretrattare.

Sono stati portati come esempio i campioni idrolizzati con acido solforico al 55% (w/v). Nei casi in cui compaia la dicitura "A" o "B", essa indica che l'esperimento è stato svolto in duplicato e che quello riportato è uno dei due campioni

Esperimento	Durata [h]	Temperatura [°C]	NaOH [%] (w/v)	Urea [%] (w/v)	Massa pre-pretrattamento [g]	Massa post-pretrattamento [g]	Perdita di massa [%] (w/w)	Resa calcolata sul peso pre-idrolisi [%] (w/v)	Resa calcolata sul peso iniziale [%] (w/v)
Exp1- A	2	-20	2	0	0,5000	0,4943	1,14	29,74	29,40
Exp1- B	2	-20	2	0	0,5005	0,4896	2,18	45,07	44,09
Exp3- A	2	20	2	0	0,5000	0,4831	3,38	44,11	42,62
Exp3- B	2	20	2	0	0,5005	0,4835	3,40	30,39	29,36
Exp4- A	6	20	2	0	0,5001	0,4899	2,04	28,09	27,52
Exp4- B	6	20	2	0	0,5005	0,4850	3,10	39,14	37,93
Exp5	2	-20	7	0	0,5005	0,4965	0,80	46,60	46,23
Exp6- A	6	-20	7	0	0,5000	0,4736	5,28	46,51	44,06
Exp6- B	6	-20	7	0	0,5002	0,4797	4,10	44,54	42,71
Exp7	2	20	7	0	0,5000	0,4890	2,20	35,15	34,38
Exp9- A	2	-20	12	0	0,5004	0,4863	2,82	45,38	44,10
Exp9- B	2	-20	12	0	0,5001	0,4875	2,52	38,57	37,60
Exp10-A	6	-20	12	0	0,5000	0,4736	5,28	42,60	40,13
Exp10-B	6	-20	12	0	0,5005	0,4716	5,77	44,47	41,8
Exp11	2	20	12	0	0,5004	0,4915	1,78	41,17	40,44
Exp12- A	6	20	12	0	0,5000	0,4855	2,90	24,46	23,75
Exp12- B	6	20	12	0	0,5004	0,4849	3,10	36,02	34,91
Exp13	2	-20	2	7	0,5005	0,4843	3,24	45,45	43,98
Exp20- A	6	20	7	7	0,5002	0,4852	3,00	43,56	42,25
Exp20- B	6	20	7	7	0,5003	0,4832	3,42	34,71	30,58
Exp22- A	6	-20	12	7	0,5005	0,4866	2,78	45,17	43,92
Exp22- B	6	-20	12	7	0,5001	0,4969	0,64	41,23	40,97
Exp23- A	2	20	12	7	0,5004	0,4876	2,56	48,43	47,19
Exp23- B	2	20	12	7	0,5005	0,4833	3,44	33,27	32,12
Exp25	2	-20	2	14	0,5001	0,4955	0,92	43,51	43,11
Exp26-A	6	-20	2	14	0,5001	0,4737	5,28	46,29	45,18
Exp26-B	6	-20	2	14	0,5001	0,4710	5,82	44,61	42,01
Exp27- A	2	20	2	14	0,5001	0,487	2,62	42,66	41,54
Exp27- B	2	20	2	14	0,5002	0,4931	1,42	38,72	38,17
Exp28- A	6	20	2	14	0,5003	0,4948	1,10	32,60	32,24
Exp28- B	6	20	2	14	0,5005	0,4837	3,36	42,19	40,78
Exp29	2	-20	7	14	0,5004	0,4885	2,38	46,27	45,17
Exp33	2	-20	12	14	0,5004	0,4901	2,06	37,07	36,31
Exp34	6	-20	12	14	0,5005	0,4823	3,64	48,39	46,63
Exp35	2	20	12	14	0,5000	0,4955	0,90	42,80	42,41
Exp36	6	20	12	14	0,5001	0,4823	3,56	48,40	46,68

Tabella 26: Perdita di massa dopo il pretrattamento

Facendo riferimento a questi dati, risulta che la perdita di massa durante i pretrattamenti non sembra strettamente dipendente dalla tipologia di pretrattamento. È stata comunque

osservata una diminuzione del volume dei campioni pretrattati con NaOH, la cui struttura diventava più compatta e rigida.

La perdita di massa è risultata bassa ma non trascurabile, essendo compresa tra lo 0,64% e il 5,82% della massa iniziale del cotone. Tenendo in considerazione questo, si ha un abbassamento della resa da 0,26 a 2,45 punti percentuali rispetto al calcolo precedentemente svolto.

Questi valori sono sufficientemente piccoli da rendere il pretrattamento comunque vantaggioso. Infatti, come visto in precedenza, un pretrattamento può portare a un incremento di resa anche maggiore agli 11 punti percentuali rispetto a un campione non pretrattato. È comunque necessario, però, tenere in considerazione questa perdita di massa nell'ottica di un processo su più larga scala.

#### *4.4.6.2 Acqua utilizzata*

In un'ottica di sostenibilità, un altro fattore da considerare è l'utilizzo di acqua all'interno di questo processo di pretrattamento e idrolisi dei campioni.

L'acqua viene utilizzata principalmente al momento del lavaggio dei campioni pretrattati. Infatti, i campioni devono essere lavati con 1,5-2 litri d'acqua, a seconda della concentrazione del pretrattamento, per portare il campione a  $\text{pH} = 7$  prima dell'idrolisi.

Se si considera che i campioni hanno una massa di circa 0,5 g, risulta che l'acqua necessaria in un simile processo è circa di 3000 litri d'acqua per kg di cotone da pretrattare, un quantitativo decisamente significativo. All'interno di un'eventuale industrializzazione del processo sarebbe necessaria, quindi, l'individuazione di un metodo di lavaggio meno dispendioso di acqua.

## 5. Applicazione industriale

Come illustrato nell'introduzione della tesi, l'industria tessile è caratterizzata da un significativo impatto ambientale; sia a causa delle sue modalità di produzione che a causa della portata della produzione stessa. È infatti responsabile dell'8-10% della CO<sub>2</sub> globalmente emessa e del 20% dell'inquinamento delle acque. Inoltre, consuma circa 79 trilioni di litri d'acqua e produce annualmente decine di milioni di tonnellate di rifiuti [1, 2, 7, 8, 9, 10, 51].

Focalizzandosi maggiormente sugli scarti tessili, risulta che essi sono prodotti in due fasi della vita dei capi d'abbigliamento: quella della manifattura, responsabile del 20% dello scarto, e quella del fine vita. La componente di rifiuti proveniente dalla fase di manifattura è in realtà la più semplice da riciclare, in quanto si tratta di rifiuti dalla composizione più o meno fissa, dal colore uniforme e da delle fibre sostanzialmente integre. Questo consente di riciclarle per la creazione di nuovi tessuti [6]. Invece, la maggior parte degli scarti tessili post-consumo non è riciclabile. La separazione dei capi in base al materiale e al colore è un grande ostacolo al riciclo nell'industria tessile, anche se diverse realtà (come ad esempio *Worn again* e *Blend Re:wind*) hanno iniziato ad occuparsene in modo più attivo negli ultimi anni [6].

Come illustrato nell'introduzione della tesi, tra le possibili forme di riciclo degli scarti, l'idrolisi del cotone a glucosio è un processo potenzialmente di grande interesse per l'industria chimica. Infatti, il glucosio può essere utilizzato per la produzione di etanolo tramite fermentazione.

La produzione di bioetanolo, ovvero l'etanolo ottenuto da fermentazione di biomassa, è un processo industriale che si è largamente sviluppato negli ultimi decenni. Il bioetanolo è considerato, per il momento, una delle alternative più promettenti ai combustibili fossili. Questo processo presenta ancora delle limitazioni importanti relative alla materia prima. Il bioetanolo industriale è prodotto principalmente dal mais o dalla canna da zucchero, creando una competizione con la filiera alimentare [52]. Esistono molti studi che ipotizzano, come soluzione più sostenibile, la produzione di etanolo dagli scarti agricoli [27]. Purtroppo, la resa di questo processo non è competitiva, perché tali scarti sono costituiti da biomassa lignocellulosica ad alto contenuto di lignina [26].

L'utilizzo del cotone da scarti tessili come materia prima si posiziona in questo quadro come una possibile soluzione, perché il cotone tessile è caratterizzato da un'altissima percentuale di cellulosa rispetto alla biomassa [25], ed essendo uno scarto non crea nessuna competizione con altre filiere.

Quindi, ipotizzando di avere un'iniziale fase di separazione degli scarti tessili in funzione della composizione, si può ideare un processo di produzione di etanolo da questi scarti, basandosi, per esempio, sul processo di produzione di bioetanolo dal mais [53].

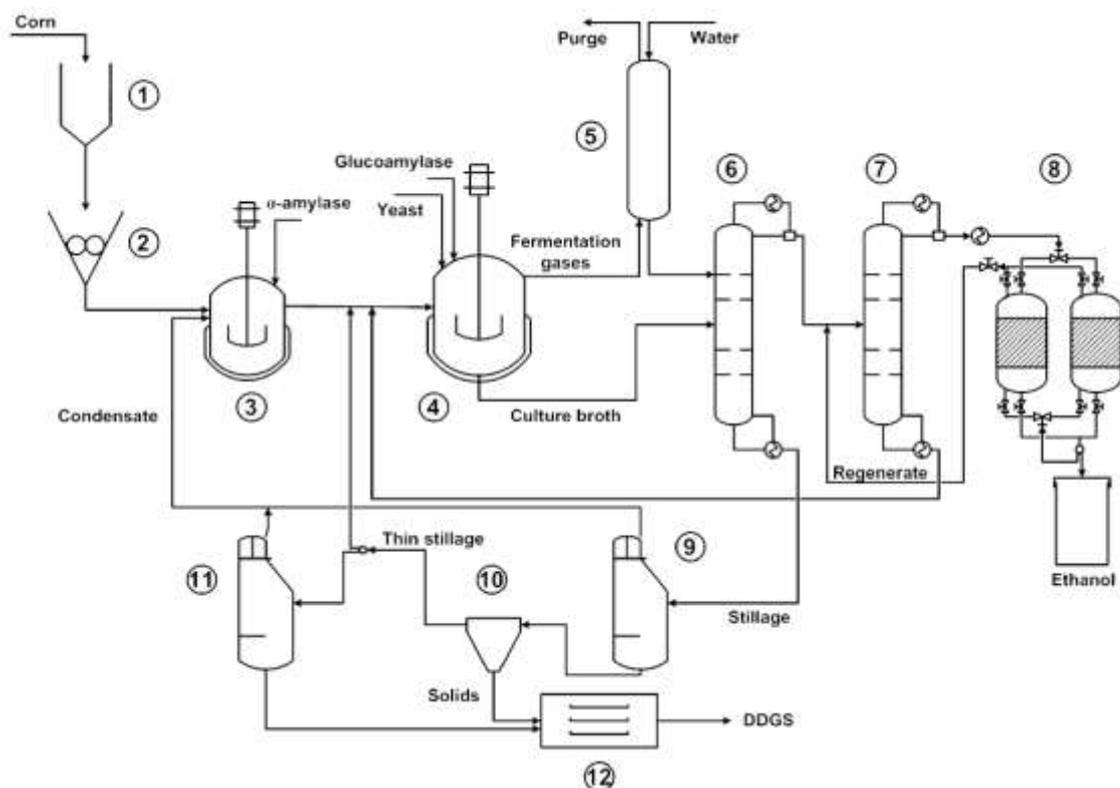


Figura 49: Processo di produzione del bioetanolo dal mais [53]

Il processo di produzione del bioetanolo dal mais è costituito da cinque fasi: pretrattamento della materia prima, idrolisi, fermentazione, separazione e disidratazione.

Nella fase di pretrattamento, si ha uno step di lavaggio e poi uno di triturazione, seguito da una prima fase di gelatinizzazione del mais utilizzando  $\alpha$ -amilasi. Dopodiché, si ha uno step di idrolisi, che nel caso di questo processo è svolto nello stesso reattore della fermentazione, ovvero il reattore di SSF (*saccharification and fermentation*). La fermentazione avviene grazie ai microrganismi *Saccharomyces cerevisiae*. In questa fase si producono dei gas di fermentazione, principalmente  $\text{CO}_2$ ; essi vengono lavati in una colonna di assorbimento, permettendo il recupero fino al 98% dell'etanolo volatilizzato, che viene mandato nella prima colonna di distillazione. Anche il brodo di coltura, che contiene 8-11% (w/w) di etanolo, viene mandato in colonna. La separazione avviene in due colonne consecutive: la colonna di concentrazione (in cui si ottiene una concentrazione del 63% w/w) e la colonna di rettifica (in cui si ottiene una concentrazione del 95,6% w/w, vicina alla concentrazione azeotropica). Infine, vi è una disidratazione dell'etanolo tramite un assorbimento in fase vapore utilizzando due setacci molecolari in parallelo: uno viene utilizzato mentre l'altro viene rigenerato. Il bottom della prima colonna è costituito da borlanda, e viene sottoposta a evaporazione; i solidi ottenuti sono un sottoprodotto del processo, che viene usato per produrre mangimi per animali. Il bottom della seconda colonna invece è ricircolato al reattore di fermentazione. La corrente ottenuta durante la rigenerazione dei setacci molecolari contiene un 70% (w/w) di etanolo ed è ricircolata alla colonna di rettifica [53].

È possibile, con alcune modifiche, adattare questo processo al trattamento di cotone da scarti tessili.

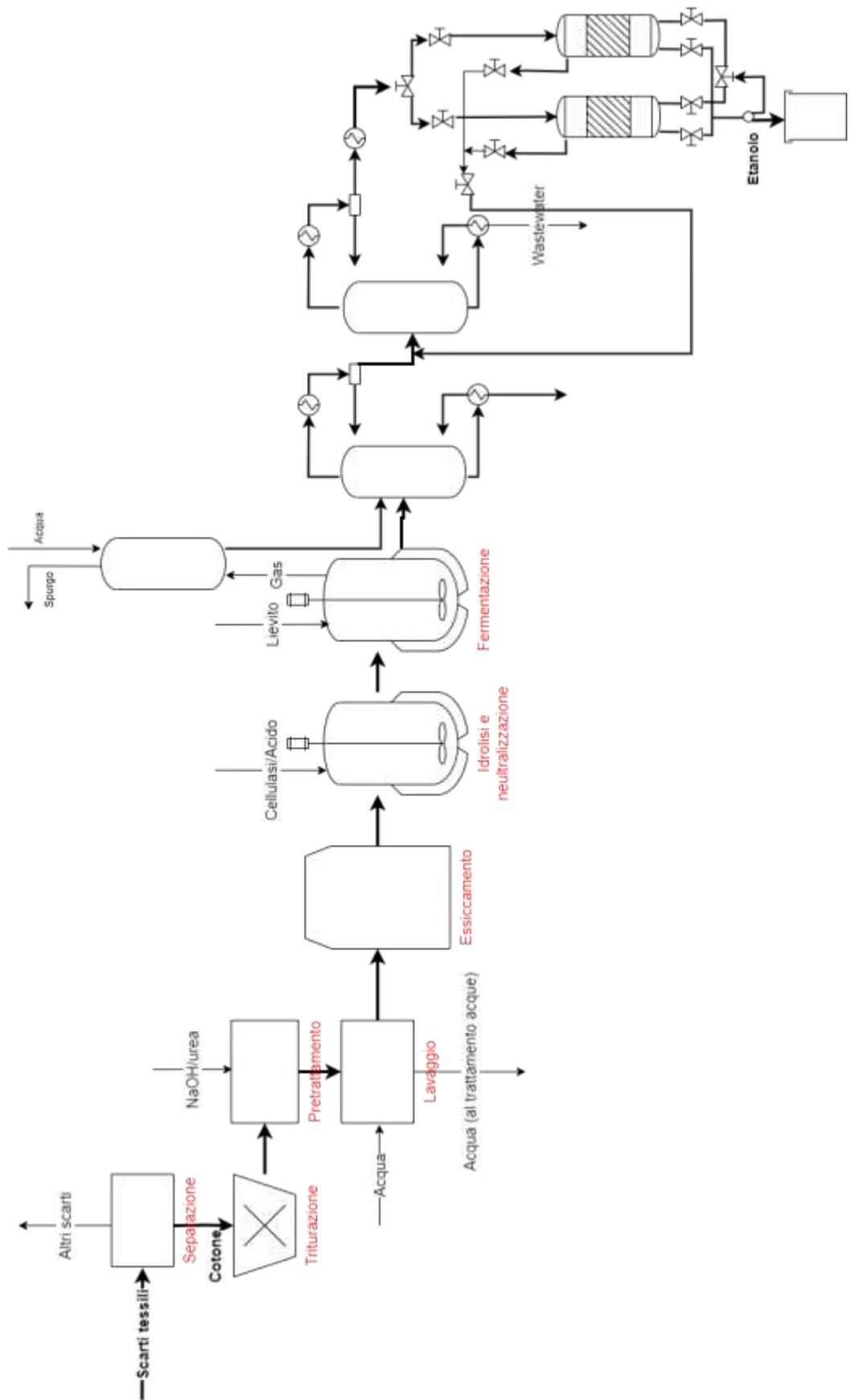


Figura 50: Processo di produzione di etanolo da scarti tessili

È necessaria una prima fase di separazione degli scarti, durante la quale selezionare i capi in cotone.

Successivamente, deve esserci una fase di triturazione (pretrattamento meccanico) e successivamente una fase di pretrattamento alcalino con una soluzione di NaOH e urea. Dai risultati ottenuti durante gli esperimenti, è possibile affermare che il pretrattamento ottimale è un pretrattamento caratterizzato da alta concentrazione di urea e temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ . Considerando di mantenere un upload simile a quello sperimentale, risultano necessari 100 litri di soluzione per chilogrammo di cotone; conseguentemente, per un'applicazione industriale più efficiente sarebbe necessario testare carichi più alti, per verificare se l'efficienza di idrolisi sarebbe comunque mantenuta. In questa fase si ha una perdita di massa del 3% in media. Questo passaggio risulta molto energeticamente impattante, perché condotto a temperatura inferiore allo zero.

A seguito del pretrattamento deve avvenire una fase di lavaggio, in modo da correggere il pH. Ciò è necessario sia nel caso di un'idrolisi acida, che altrimenti perderebbe efficienza, sia nel caso di un'idrolisi enzimatica, perché altrimenti il pH troppo alto porterebbe a un calo molto drastico dell'attività degli enzimi. La fase di lavaggio, come illustrato nel capitolo precedente, è la fase del processo che richiede la maggiore quantità di acqua, perché sono necessari circa 3 litri d'acqua per grammo di tessuto, il che implica che per una maglietta (peso medio: 0,2 kg [54]) sono necessari 600 litri d'acqua. L'acqua utilizzata in questa fase necessita di una successiva depurazione prima di poter essere rilasciata in corsi d'acqua; potenzialmente, dopo tale operazione, potrebbe anche essere ricircolata al processo stesso. Questo ridurrebbe nettamente il consumo di acqua all'interno del processo.

In seguito, vi è la fase di idrolisi, che nel caso di un processo adattato al cotone da scarti tessili deve essere condotta separatamente dalla fermentazione, perché il cotone post-pretrattamento risulta ancora allo stato solido, inadatto quindi a un reattore di fermentazione. È possibile condurre un'idrolisi acida, oppure un'idrolisi enzimatica.

Se si sceglie di procedere con un'idrolisi acida, essa può essere condotta in un reattore batch agitato riscaldato; essa ha la durata di 1,5 ore e un carico del 7% (w/v) con acido solforico al 55% (w/v). La resa ottenibile da questo passaggio è di circa il 49%. Successivamente, è necessario uno step di neutralizzazione per permettere la sopravvivenza dei microorganismi utilizzati per la fermentazione; infine, è possibile procedere alla fermentazione vera e propria, anch'essa svolta in un reattore agitato riscaldato. L'efficienza di fermentazione del glucosio è di circa il 75% [55].

Infine, è necessaria una fase di distillazione dell'etanolo, che può rimanere invariata rispetto al caso dell'etanolo prodotto dal mais.

Quindi, tenendo conto delle efficienze e delle perdite di massa, per un kg di cotone risulta che  $0,75 \cdot 0,97 \cdot 0,49 \cdot 1\text{kg} = 0,356$  kg sono trasformati in etanolo alla fine di questo processo. Quindi, circa il 36% del cotone trattato sarebbe complessivamente trasformato in nuove materie prime [52].

Vi sono alcune ulteriori modifiche che si possono apportare per aumentare l'efficienza del processo; ad esempio, si può valutare l'utilizzo di un'idrolisi enzimatica al posto di un'idrolisi acida. Essa, come visto nel capitolo 1, risulta infatti generalmente in una resa più elevata, ma è anche caratterizzata da tempistiche più lunghe e da possibili complicazioni nel caso in cui il cotone fosse colorato, in quanto i coloranti potrebbero potenzialmente risultare tossici per le cellulasi [31].

Inoltre, è anche possibile considerare di trattare non solo capi in cotone, ma anche capi in cotone misto PET; in tal caso, nella fase di pretrattamento si dovrebbe utilizzare una soluzione

con NaOH al 15% (w/v) ed etanolo al 60% (w/v); che permetterebbe di separare i sottoprodotti del PET (glicole etilenico e acido tereftalico), che sono a loro volta potenziali materie prime [14]. In seguito, si potrebbe idrolizzare la cellulosa e utilizzarla per produrre etanolo con il metodo appena illustrato.

È importante anche tenere in considerazione l'impatto ambientale del riciclo stesso. Innanzitutto, un'importante differenza rispetto al caso della produzione di etanolo a partire dal mais è che, in questo caso, non è possibile utilizzare gli scarti come cibo per animali in quanto si tratta di materiali non edibili, di conseguenza questi scarti sarebbero destinati comunque alla discarica o all'incenerimento senza particolari possibilità di recupero.

Inoltre, le sostanze utilizzate per i pretrattamenti, ovvero NaOH e urea, e l'acido utilizzato per l'idrolisi, sono certamente impattanti dal punto di vista ambientale, sia nella loro produzione che nel successivo smaltimento. L'urea è sintetizzata a partire dall'ammoniaca, che è a sua volta sintetizzata da utilizzando idrogeno generalmente proveniente da *steam reforming* del metano, ovvero un combustibile fossile [56]; mentre NaOH e acido solforico sono sostanze estremamente inquinanti e dannose se rilasciate in ambiente [52, 54]. Se, come spesso avviene per ragioni di efficienza, si sostituisse l'idrolisi acida con un'idrolisi enzimatica, potrebbero comunque presentarsi problemi considerevoli di eutrofizzazione e utilizzo del terreno, soprattutto per quanto riguarda la produzione di acido citrico necessario alla soluzione tampone [57].

Infine, la spesa energetica per la refrigerazione nella fase di pretrattamento risulterebbe molto alta.

Queste considerazioni sottolineano che il riciclo non è mai esente dalla produzione di emissioni e inquinanti: ogni processo industriale comporta rifiuti e scarti, anche i processi di riciclo, e quindi un'azione fondamentale rimane quella della riduzione degli scarti alla radice, modificando le modalità di produzione, vendita e consumo.

## 6. Conclusione

In questa tesi è stata studiata una modalità di riciclo degli scarti tessili, ovvero il processo di idrolisi acida del cotone. La ricerca si è focalizzata sull'individuazione delle condizioni di idrolisi acida ottimali e sulla sperimentazione di pretrattamenti alcalini che potessero incrementare ulteriormente la resa di questa idrolisi e ridurre l'impatto ambientale. Successivamente, è stata ipotizzata una possibile applicazione del processo su scala industriale, valutandone l'impatto positivo dal punto di vista della sostenibilità.

Le condizioni di idrolisi acida ottimali sono risultate: 1,5 ore, 40°C, acido solforico 55% (w/v), upload del 7% (w/v). L'utilizzo dei pretrattamenti alcalini permette di migliorare significativamente la resa dell'idrolisi acida, arrivando a triplicarla rispetto a campioni non pretrattati chimicamente. I pretrattamenti a base di urea risultano competitivi rispetto a quelli a base di NaOH; di conseguenza, è possibile utilizzare una base organica, meno impattante dal punto di vista dello smaltimento. È anche risultato che un abbassamento della temperatura del pretrattamento causa, nella maggior parte dei casi, un miglioramento della resa idrolitica.

È stato stimato che, se applicato su scala industriale, un processo di pretrattamento e idrolisi del cotone consentirebbe il riutilizzo di circa il 35% del cotone prodotto come scarto tessile. Ostacoli alla sostenibilità del processo di riciclo sono, però, il considerevole utilizzo di acqua e l'utilizzo di acido solforico ad alta concentrazione, unitamente alla necessità di refrigerazione del pretrattamento.

Un possibile passo avanti per la migioria di questo processo potrebbe essere, dunque, testare l'efficacia dei pretrattamenti in un processo di idrolisi enzimatica, in modo tale da sostituire l'acido solforico; inoltre, è possibile valutare di trattare e ricircolare al processo l'acqua utilizzata per il lavaggio. Infine, è stato osservato che, in alcuni casi, pretrattamenti svolti a temperatura ambiente hanno condotto a una resa di idrolisi molto alta. Di conseguenza, ulteriori studi potrebbero confermare che un pretrattamento a temperatura ambiente sia ugualmente valido nell'aumentare la resa dell'idrolisi rispetto a un pretrattamento a -20°C. Questo indicherebbe che è possibile svolgere la fase di pretrattamento con un dispendio energetico quasi nullo; di conseguenza uno studio di questo tipo potrebbe essere di grande interesse dal punto di vista industriale.

In conclusione, il riciclo è un'importante strategia per la gestione degli scarti tessili, che si renderà sempre più necessaria, e l'utilizzo di pretrattamenti alcalini all'interno di questo processo può migliorarne l'efficacia e l'efficienza. Ma nessun processo industriale, neanche un processo di riciclo, è esente da consumi e rifiuti. Di conseguenza, per garantire una reale sostenibilità del settore tessile, è necessario anche ripensare la filiera produttiva e di consumo, in modo tale da ridurre drasticamente gli sprechi, e di riservare il riciclo soltanto agli scarti la cui produzione non può essere evitata.

## 7. Bibliografia

- [1] D. Thomas, *Fashionopolis: the price of fast fashion - and the future of clothes*. New York: Penguin Press, 2019.
- [2] J. Kerr e J. Landry, «Pulse of the fashion industry», *Glob. Fash. Agenda Boston Consult. Group*.
- [3] A. Mammadova, J. Behagel, M. Masiero, e D. Pettenella, «Deforestation as a Systemic Risk: The Case of Brazilian Bovine Leather», *Forests*, vol. 13, fasc. 2, p. 233, feb. 2022, doi: 10.3390/f13020233.
- [4] M. Jayakumari, J. Hayavadana, K. Srinivasulu, E. K. Murthy, S. Priyanka, e M. Vijayasarathy, «Ethical Issues in Textile Industry».
- [5] E. R. Draisci, T. Briancesco, R. Lavallo, L. M. Aliberti, D. Spagnolo, e F. Trifiletti, «ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ».
- [6] S. Nikolina, «Environmental impact of textile and clothes industry».
- [7] unfccc.int, «United Nations Climate Change. UN helps fashion industry shift to low carbon».
- [8] quantis-intl.com, «Quantis. Measuring fashion: insights from the environmental impact of the global apparel and footwear industries. Full report and methodological considerations».
- [9] Ellen MacArthur Foundation, «A new textiles economy», 2017.
- [10] Kant, R., «Textile dyeing industry: An environmental hazard», *Nat. Sci.* 4 1, pp. 22–26.
- [11] R. B. Baloyi, O. J. Gbadeyan, B. Sithole, e V. Chuniilall, «Recent advances in recycling technologies for waste textile fabrics: a review», *Text. Res. J.*, p. 00405175231210239, nov. 2023, doi: 10.1177/00405175231210239.
- [12] «Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Fact Sheet», *EPA U. S. Environ. Prot. Agency*.
- [13] United Nations, «2030 Agenda for Sustainable Development».
- [14] E. J. Cho, Y. G. Lee, Y. Song, H. Y. Kim, D.-T. Nguyen, e H.-J. Bae, «Converting textile waste into value-added chemicals: An integrated bio-refinery process», *Environ. Sci. Ecotechnology*, vol. 15, p. 100238, lug. 2023, doi: 10.1016/j.ese.2023.100238.
- [15] Textile Exchange, «Material Market Report 2023».
- [16] M. El Wazna, M. El Fatihi, A. El Bouari, e O. Cherkaoui, «Thermo physical characterization of sustainable insulation materials made from textile waste», *J. Build. Eng.*, vol. 12, pp. 196–201, lug. 2017, doi: 10.1016/j.job.2017.06.008.
- [17] H. S. Lee, S. Jung, K.-Y. A. Lin, E. E. Kwon, e J. Lee, «Upcycling textile waste using pyrolysis process», *Sci. Total Environ.*, vol. 859, p. 160393, feb. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160393.
- [18] M. A. Nahil e P. T. Williams, «Activated carbons from acrylic textile waste», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, fasc. 1, pp. 51–59, set. 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.05.005.
- [19] D. G. K. Dissanayake e D. U. Weerasinghe, «Fabric Waste Recycling: a Systematic Review of Methods, Applications, and Challenges», *Mater. Circ. Econ.*, vol. 3, fasc. 1, p. 24, dic. 2021, doi: 10.1007/s42824-021-00042-2.

- [20] S. Begum, M. G. Rasul, e D. Akbar, «An Investigation on Thermo Chemical Conversions of Solid Waste for Energy Recovery», 2012.
- [21] E. Abad, M. A. Adrados, J. Caixach, B. Fabrellas, e J. Rivera, «Dioxin mass balance in a municipal waste incinerator», *Chemosphere*, vol. 40, fasc. 9–11, pp. 1143–1147, mag. 2000, doi: 10.1016/S0045-6535(99)00363-X.
- [22] E. Gholamzad, K. Karimi, e M. Masoomi, «Effective conversion of waste polyester–cotton textile to ethanol and recovery of polyester by alkaline pretreatment», *Chem. Eng. J.*, vol. 253, pp. 40–45, ott. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.04.109.
- [23] K. Le, *Textile Recycling Technologies, Colouring and Finishing Methods*.
- [24] S. J. Dee e A. T. Bell, «A Study of the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose Dissolved in Ionic Liquids and the Factors Influencing the Dehydration of Glucose and the Formation of Humins», *ChemSusChem*, vol. 4, fasc. 8, pp. 1166–1173, ago. 2011, doi: 10.1002/cssc.201000426.
- [25] Wakade G, Lin S, Saha P, Kumari U, Daniell H., «Abatement of microfibre pollution and detoxification of textile dye - Indigo by engineered plant enzymes.», *Plant Biotechnol J*, feb. 2023, doi: 10.1111/pbi.13942.
- [26] C. T. Hou, «Handbook of Industrial Biocatalysis».
- [27] F. Regis, A. H. A. Monteverde, e D. Fino, «A techno-economic assessment of bioethanol production from switchgrass through biomass gasification and syngas fermentation», *Energy*, vol. 274, p. 127318, lug. 2023, doi: 10.1016/j.energy.2023.127318.
- [28] O. Bobleter, «Hydrothermal degradation of polymers derived from plants», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 19, fasc. 5, pp. 797–841, gen. 1994, doi: 10.1016/0079-6700(94)90033-7.
- [29] M. J. Binczarski *et al.*, «Concept for the Use of Cotton Waste Hydrolysates in Fermentation Media for Biofuel Production», *Energies*, vol. 15, fasc. 8, p. 2856, apr. 2022, doi: 10.3390/en15082856.
- [30] H. Amiri e K. Karimi, «Efficient Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose Using Solvent Pretreatment», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, fasc. 33, pp. 11494–11501, ago. 2013, doi: 10.1021/ie4017368.
- [31] X. Li, Y. Hu, C. Du, e C. S. K. Lin, «Recovery of Glucose and Polyester from Textile Waste by Enzymatic Hydrolysis», *Waste Biomass Valorization*, vol. 10, fasc. 12, pp. 3763–3772, dic. 2019, doi: 10.1007/s12649-018-0483-7.
- [32] A. Boondaeng, J. Keabpimai, P. Srichola, P. Vaithanomsat, C. Trakunjae, e N. Niyomvong, «Optimization of Textile Waste Blends of Cotton and PET by Enzymatic Hydrolysis with Reusable Chemical Pretreatment», *Polymers*, vol. 15, fasc. 8, p. 1964, apr. 2023, doi: 10.3390/polym15081964.
- [33] J. Egan, S. Wang, J. Shen, O. Baars, G. Moxley, e S. Salmon, «Enzymatic textile fiber separation for sustainable waste processing», *Resour. Environ. Sustain.*, vol. 13, p. 100118, set. 2023, doi: 10.1016/j.resenv.2023.100118.
- [34] Austad, A., *Enzymatic Conversion of Cotton Textiles (Master's Thesis)*. Norwegian University of Life Sciences, 2018.
- [35] C. L. Waters, R. R. Janupala, R. G. Mallinson, e L. L. Lobban, «Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental

- study of residence time and temperature effects», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 126, pp. 380–389, lug. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.05.008.
- [36] Y. Hu, C. Du, S.-Y. Leu, H. Jing, X. Li, e C. S. K. Lin, «Valorisation of textile waste by fungal solid state fermentation: An example of circular waste-based biorefinery», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, pp. 27–35, feb. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.09.024.
- [37] E. B. Heggset, K. Syverud, e K. Øyaas, «Novel pretreatment pathways for dissolution of lignocellulosic biomass based on ionic liquid and low temperature alkaline treatment», *Biomass Bioenergy*, vol. 93, pp. 194–200, ott. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.07.023.
- [38] F. Shen, W. Xiao, L. Lin, G. Yang, Y. Zhang, e S. Deng, «Enzymatic saccharification coupling with polyester recovery from cotton-based waste textiles by phosphoric acid pretreatment», *Bioresour. Technol.*, vol. 130, pp. 248–255, feb. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.025.
- [39] C.-Y. Chu, S.-Y. Wu, C.-Y. Tsai, e C.-Y. Lin, «Kinetics of cotton cellulose hydrolysis using concentrated acid and fermentative hydrogen production from hydrolysate», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, fasc. 14, pp. 8743–8750, lug. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.072.
- [40] H. Håkansson e P. Ahlgren, «Acid hydrolysis of some industrial pulps: effect of hydrolysis conditions and raw material», *Cellulose*, vol. 12, fasc. 2, pp. 177–183, apr. 2005, doi: 10.1007/s10570-004-1038-6.
- [41] M. Sanchis-Sebastiá, E. Ruuth, L. Stigsson, M. Galbe, e O. Wallberg, «Novel sustainable alternatives for the fashion industry: A method of chemically recycling waste textiles via acid hydrolysis», *Waste Manag.*, vol. 121, pp. 248–254, feb. 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2020.12.024.
- [42] L. V. A. Gurgel, K. Marabezi, M. D. Zambom, e A. A. D. S. Curvelo, «Dilute Acid Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse at High Temperatures: A Kinetic Study of Cellulose Saccharification and Glucose Decomposition. Part I: Sulfuric Acid as the Catalyst», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, fasc. 3, pp. 1173–1185, gen. 2012, doi: 10.1021/ie2025739.
- [43] H. Alserae, «Cellulose 1,4  $\beta$ - cellobiosidase activity in soil», *J. Microbiol. Methods*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2023.106861>.
- [44] G. Beldman, M. F. Searle-Van Leeuwen, F. M. Rombouts, e F. G. J. Voragen, «The cellulase of *Trichoderma viride*: Purification, characterization and comparison of all detectable endoglucanases, exoglucanases and  $\beta$ -glucosidases», *Eur. J. Biochem.*, vol. 146, fasc. 2, pp. 301–308, gen. 1985, doi: 10.1111/j.1432-1033.1985.tb08653.x.
- [45] B. Adney e J. Baker, «Measurement of Cellulase Activities: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date: 08/12/1996», *Tech. Rep.*, 2008.
- [46] R. E. Vera *et al.*, «Upcycling cotton textile waste into bio-based building blocks through an environmentally friendly and high-yield conversion process», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 189, p. 106715, feb. 2023, doi: 10.1016/j.resconrec.2022.106715.
- [47] R. Leardi, «Experimental design in chemistry: A tutorial», *Anal. Chim. Acta*, vol. 652, fasc. 1–2, pp. 161–172, ott. 2009, doi: 10.1016/j.aca.2009.06.015.
- [48] P. Gemperline, A. c. di, *Practical guide to chemometrics*, 2. ed. Boca Raton, Fla.: CRC, Taylor & Francis Group, 2006.
- [49] P. F. de Aguiar, «D-optimal design». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30, 1995.

- [50] A. Abdu Hussen, «High-Performance Liquid Chromatography (HPLC): A review», *Ann. Adv. Chem.*, vol. 6, fasc. 1, pp. 010–020, giu. 2022, doi: 10.29328/journal.aac.1001026.
- [51] «Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Fact Sheet».
- [52] H. Zabed, J. N. Sahu, A. N. Boyce, e G. Faruq, «Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 66, pp. 751–774, dic. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.038.
- [53] J. A. Quintero, M. I. Montoya, O. J. Sánchez, O. H. Giraldo, e C. A. Cardona, «Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case», *Energy*, vol. 33, fasc. 3, pp. 385–399, mar. 2008, doi: 10.1016/j.energy.2007.10.001.
- [54] G. Baydar, N. Ciliz, e A. Mammadov, «Life cycle assessment of cotton textile products in Turkey», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 104, pp. 213–223, nov. 2015, doi: 10.1016/j.resconrec.2015.08.007.
- [55] X. Wu, J. McLaren, R. Madl, e D. Wang, «Biofuels from Lignocellulosic Biomass», in *Sustainable Biotechnology*, O. V. Singh e S. P. Harvey, A c. di, Dordrecht: Springer Netherlands, 2010, pp. 19–41. doi: 10.1007/978-90-481-3295-9\_2.
- [56] S. K. Masjedi, A. Kazemi, M. Moeinnadini, E. Khaki, e S. I. Olsen, «Urea production: An absolute environmental sustainability assessment», *Sci. Total Environ.*, vol. 908, p. 168225, gen. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.168225.
- [57] K. Subramanian, S. S. Chopra, E. Cakin, X. Li, e C. S. K. Lin, «Environmental life cycle assessment of textile bio-recycling – valorizing cotton-polyester textile waste to pet fiber and glucose syrup», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 161, p. 104989, ott. 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104989.