

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria di Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

Rilascio di microplastiche da tessuti sintetici: analisi di protocolli sperimentali e gestione delle variabili operative



**Politecnico
di Torino**

Relatrice

Prof.ssa Ada Ferri

Correlatrici

Dr.ssa Raffaella Mossotti

Dr.ssa Giulia Dalla Fontana

Candidata

Arianna Giovanna Zanola

Luglio 2025

Indice

Capitolo 1. Introduzione	1
1.1. Fibre sintetiche.....	2
1.1.1. Poliestere.....	3
1.2. Microplastiche	6
1.2.1. Microplastiche tessili e altre fonti	8
Capitolo 2. Fonti di contaminazione dei campioni tessili	11
2.1. Contaminazioni naturali	11
2.2. Contaminazioni sintetiche.....	12
Capitolo 3. Analisi delle criticità operative delle norme vigenti.....	13
3.1. Criticità UNI EN ISO 4484-1.....	14
3.2. Criticità UNI ISO 4484-2	16
Capitolo 4. Materiali e metodi	19
4.1. Campioni tessili.....	19
4.1.1. T-shirt.....	20
4.1.2. Felpa	20
4.1.3. Camicia.....	21
4.1.4. Pantalone.....	22
4.2. Filtri.....	22
4.2.1. Filtri in fibre di vetro	22
4.2.2. Filtri di silicio.....	23
4.2.2.1. Lavaggio filtri di silicio.....	24
4.3. Reagenti.....	25
4.3.1. Acqua demineralizzata di grado III.....	25
4.3.2. Etanolo	25
4.3.3. Soluzione acqua/etanolo 50% v/v.....	25
4.3.4. Etere di petrolio.....	25
4.3.5. Diclorometano	25
4.3.6. Soluzione di ipoclorito di sodio.....	26
4.3.7. Acido solforico al (75 ± 2) % in massa	26
4.3.8. Soluzione acquosa di ammoniaca.....	26
4.3.9. Soluzione di lavaggio per canister.....	26
4.3.10. Soluzione per lo scouring di campioni tessili	27
4.3.11. Acido nitrico.....	27
4.3.12. Soluzione di perossido di idrogeno	27
4.4. Strumentazione	28
4.4.1. Microscopio ottico.....	28
4.4.2. Strumento per la titolazione dei filati.....	29
4.4.3. Strumento OFDA	30
4.4.4. Bilancia per massa areica.....	30
4.4.5. Martindale per pilling.....	31
4.4.6. Dinamometro per perforazioni	32
4.4.7. Sistema di estrazione Soxhlet.....	32
4.4.8. Apparato filtrante	34

4.4.9. Bagno ad ultrasuoni.....	35
4.4.10. Bagno termostato con agitazione meccanica	36
4.4.11. Agitatore meccanico.....	36
4.4.12. Stufe termostatiche.....	37
4.4.13. Gyrowash.....	38
4.4.14. μ -FTIR.....	39
4.4.15. Microscopio elettronico a scansione	41
4.5. Caratterizzazione fisica, chimica e meccanica dei campioni tessili	43
4.5.1. Analisi morfologica al microscopio ottico.....	43
4.5.2. Determinazione del titolo dei filati.....	44
4.5.3. Misura del diametro medio dei filati.....	45
4.5.4. Misura della massa areica del tessuto	46
4.5.5. Caratterizzazione chimica al macro-FTIR.....	47
4.5.6. Misura della forza di perforazione del tessuto.....	50
4.5.7. Determinazione della tendenza al pilling del tessuto.....	51
4.6. Procedure di decontaminazione	52
4.6.1. Protocollo di riduzione delle contaminazioni derivanti dall'attrezzatura	53
4.6.1.1. Procedura di lavaggio canister senza tensioattivo	54
4.6.1.2. Procedura di lavaggio dei canister con l'utilizzo del tensioattivo.....	55
4.6.1.3. Procedura di lavaggio dei canister con perossido di idrogeno	56
4.6.2. Protocollo di riduzione delle contaminazioni derivanti dalla materia prima.....	58
4.6.2.1. Lana	59
4.6.2.2. Cotone	67
4.6.3. Pretrattamenti su capi tessuti finiti.....	77
Capitolo 5. Risultati e discussione	79
5.1. Studio del rilascio di materiale da parte dei campioni commerciali.....	79
5.1.1. Applicazione delle norme UNI EN ISO 4484-1 e UNI ISO 4484-2 su campioni di T-shirt e felpa	81
5.1.1.1. Campioni tal quali.....	81
5.1.1.2. Campioni sottoposti a pretrattamenti	86
5.1.1.2.1. T-shirt.....	86
5.1.1.2.2. Felpa.....	96
5.1.2. Correlazione dei valori di rilascio con le proprietà fisiche dei tessuti	103
Capitolo 6. Conclusioni	111
Bibliografia	114

Indice delle figure

Figura 1.1. Principali applicazioni delle fibre tessili [3]	3
Figura 1.2. Struttura chimica del PET	3
Figura 1.3. Produzione globale di plastica nel 2023 [5]	6
Figura 1.4. Andamento delle pubblicazioni scientifiche inerenti alle microplastiche negli anni [9]	7
Figura 1.5. Principali fonti di microplastiche e vie di rilascio [19]	9
Figura 1.6. Possibili finissaggi e metodi tintoriali per materiali tessili [21]	10
Figura 3.1. Tentativo di risospensione del materiale rilasciato da un campione tessuto raccolto su un filtro in fibre di vetro con conseguente filtrazione su un filtro in silicio....	15
Figura 4.1. Campione di T-shirt Decathlon grigia con stampa	20
Figura 4.2. Campione di felpa garzata Decathlon grigia	21
Figura 4.3. Campione di camicia Homlan bianca	21
Figura 4.4. Campione di pantalone Tomeek panna.....	22
Figura 4.5. Filtro in fibre di vetro Merck Millipore previsto dalla norma UNI EN ISO 4484-1	23
Figura 4.6. Immagine del filtro di silicio al microscopio ottico	24
Figura 4.7. Filtri di silicio MarkoPorP12M5-500 di Smart Membranes previsto dalla norma UNI ISO 4484-2	24
Figura 4.8. Spettro FTIR del detergente LAB 101 (Colaver s.r.l).....	26
Figura 4.9. Spettro FTIR del detergente Tissocyl CT (Zschimmer & Schwarz).....	27
Figura 4.10. Microscopio ottico Leica DM LP con software di analisi associato	28
Figura 4.11. Strumento per le misura della lunghezza dei filati per la determinazione del titolo.....	29
Figura 4.12. Strumento OFDA (Optical Fibre Diameter Analyser).....	30
Figura 4.13. Bilancia e sistema di stampa per la misurazione della massa areica dei tessuti	31
Figura 4.14. Strumento Nu-Martindale per le prove di pilling.....	31
Figura 4.15. Dinamometro Zwick/Roell Z005 per la misurazione della forza di perforazione dei tessuti dotato di un apposito sistema per la perforazione dei tessuti tramite una sfera metallica	32
Figura 4.16. Rappresentazione di un apparato di estrazione Soxhlet [24]	33
Figura 4.17. Sistemi di estrazione Soxhlet a bagnomaria (a sinistra) e con piastra riscaldante (a destra)	34
Figura 4.18. Apparato filtrante idoneo alla filtrazione mediante filtri di silicio (a sinistra) e mediante filtri in fibre di vetro (a destra)	35
Figura 4.19. Bagni ad ultrasuoni per la pulizia di filtri (a sinistra) e di canister (a destra)	36
Figura 4.20. Bagno termostatico dotato di agitazione meccanica.....	36
Figura 4.21. Agitatore meccanico	37
Figura 4.22. Gyrowash, apparecchio per le prove di lavaggio simulate.....	38
Figura 4.23. Canister: contenitori in acciaio inox per campioni tessili sottoposti alle simulazioni di lavaggio	38
Figura 4.24. Schema di funzionamento dell'interferometro del μ -FTIR	40
Figura 4.25. Strumento μ -FTIR Thermo Scientific TM Nicolet TM 10.....	41
Figura 4.26. Microscopio elettronico a scansione Zeiss serie EVO	43
Figura 4.27. Misure dei diametri delle fibre dei campioni di T-shirt (a sinistra) e felpa (a destra).....	44

Figura 4.28. Strumento "spider" per la realizzazione di vetrini OFDA	45
Figura 4.29. Vetrino OFDA di riferimento per la calibrazione dello strumento	46
Figura 4.30. Spettro FTIR del campione di T-shirt.....	48
Figura 4.31. Spettro FTIR del campione di felpa (lato liscio).....	48
Figura 4.32. Spettro FTIR del campione di camicia.....	49
Figura 4.33. Spettro FTIR del campione di pantalone.....	49
Figura 4.34. Portacampioni per le prove di perforazione dei tessuti	50
Figura 4.35. Esempio di contaminazione di origine cellulosica presente sui filtri in fibre di vetro corrispondenti alla prova gravimetrica del campione di T-shirt.....	52
Figura 4.36. Esempio di contaminazione sintetica estranea al campione di T-shirt, rilevata durante la prova gravimetrica su filtro in fibre di vetro.....	52
Figura 4.37. Filtro corrispondente ad un canister bianco di una simulazione di lavaggio di routine	53
Figura 4.38. Filtro bianco dopo il lavaggio a tre step dei canister contenenti le sfere metalliche	54
Figura 4.39. Confronto tra il filtro corrispondente al bianco di 360 ml di acqua demineralizzata di grado III (a sinistra) e quello corrispondente al bianco di 360ml con 50 sfere metalliche	56
Figura 4.40. Confronto tra il filtro bianco di silicio del canister 2 (a sinistra) con lo stesso filtro dopo immersione nella soluzione di perossido di idrogeno (a destra)	57
Figura 4.41. Confronto tra il filtro bianco di silicio del canister 2 (a sinistra) con un filtro bianco dopo il trattamento del canister con la soluzione di perossido di idrogeno (a destra).....	57
Figura 4.42. Rappresentazione del microtomo: strumento di taglio per le fibre tessili [34]	58
Figura 4.43. Spettro FTIR del nastro pettinato di lana.....	60
Figura 4.44. Taglio al microtomo del nastro pettinato di lana estratto	62
Figura 4.45. Filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana estratto e trattato con ipoclorito di sodio	63
Figura 4.46. Ditale di cellulosa utilizzato per contenere il campione tessuto durante l'estrazione Soxhlet	63
Figura 4.47. Spettro FTIR del lato interno del ditale di cellulosa in Figura 4.34, picchi caratteristici della cellulosa.....	64
Figura 4.48. Analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana estratto e trattato con ipoclorito di sodio.....	65
Figura 4.49. Filtro di silicio corrispondente al filato di lana trattato con ipoclorito di sodio	66
Figura 4.50. Spettro FTIR del filato di cotone	68
Figura 4.51. Taglio del filato di cotone al microtomo	68
Figura 4.52. Spettro FTIR del lato opaco del disco costituente il tappo del vial.....	69
Figura 4.53. Filtro di silicio corrispondente al filato di cotone trattato con acido solforico	70
Figura 4.54. Rulli appartenenti alla filiera di produzione del filato di cotone	71
Figura 4.55. Spettro FTIR rappresentativo dei rulli della filiera di produzione del cotone	72
Figura 4.56. Confronto tra gli spettri FTIR di polipropilene e paraffina	73
Figura 4.57. Filtro di silicio corrispondente al filato di cotone, dopo il processo di estrazione, trattato con acido solforico	74

Figura 4.58. Residui di cellulosa in forma fibrosa sul filtro di silicio corrispondente al filato di cotone estratto e trattato con acido solforico	74
Figura 4.59. Nuovo standard del filato di cotone, dopo il processo di estrazione, tagliato in maniera grossolana.....	75
Figura 4.60. Filtro di silicio corrispondente al filato di cotone, dopo il processo di estrazione, tagliato con forbici in maniera grossolana e trattato con acido solforico.....	76
Figura 5.1. Box blot di confronto dei rilasci di materiale da parte dei quattro campioni commerciali.....	80
Figura 5.2. Test di Tukey sui rilasci di materiale da parte dei quattro campioni commerciali al primo lavaggio	81
Figura 5.3. Test di Tukey sui rilasci di materiale da parte dei quattro campioni commerciali al terzo lavaggio	81
Figura 5.4. Filtro di silicio corrispondente ad una frazione (circa 100 ml) di acque del primo lavaggio della T-shirt non trattata.....	82
Figura 5.5. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt non trattata al 1° (100 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (100 ml) (a destra) caratterizzati da un film bianco superficiale	83
Figura 5.6. Filtro di silicio in Figura 5.4 variando i parametri di acquisizione al μ -FTIR (90 % di luminosità)	83
Figura 5.7. Spettro FTIR degli oligomeri di poliestere riscontrati sul filtro in Figura 5.5	84
Figura 5.8. Schiuma bianca presente nelle acque di lavaggio della felpa non trattata	85
Figura 5.9. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa non trattata al 1° (a sinistra) e al 3° lavaggio (a destra)	85
Figura 5.10. Filtro di silicio corrispondente ad una frazione (circa 50 ml) di acque del primo lavaggio della felpa non trattata	86
Figura 5.11. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt in etere di petrolio scomposto in due componenti	87
Figura 5.12. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt sottoposta a pretrattamento al 1° (a sinistra) e al 3° lavaggio (a destra).....	88
Figura 5.13. Zoom del film oligomerico in Figura 5.12	88
Figura 5.14. Spettro FTIR del film bianco presente sul filtro in Figura 5.13 scomposto in due componenti	89
Figura 5.15. Possibili oligomeri presenti sulle fibre di poliestere del campione di T-shirt non trattata.....	89
Figura 5.16. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt sottoposta al processo di scouring al 1° (125 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (125 ml) (a destra)	90
Figura 5.17. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt sottoposta al processo di doppia estrazione al 1° (125 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (125 ml) (a destra).....	91
Figura 5.18. Filtro corrispondente al campione di T-shirt sottoposto a doppia estrazione al 1° lavaggio (125 ml) variando i parametri di acquisizione di immagine	92
Figura 5.19. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt in etere di petrolio scomposto in due componenti	93
Figura 5.20. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt in etanolo scomposto in due componenti	93
Figura 5.21. Confronto tra le micrografie SEM del campione di T-shirt tale quale (a sinistra) ed il campione sottoposto ad estrazione in DCM (a destra)	94
Figura 5.22. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt con DCM scomposto in due componenti	94

Figura 5.23. Raffigurazione dei filtri corrispondenti alle acque del 1° lavaggio della T-shirt (da sinistra a destra: T-shirt non trattata, T-shirt con pretrattamento, T-shirt con scouring, T-shirt con doppia estrazione, T-shirt estratta in DCM)	95
Figura 5.24. Spettro FTIR dei residui di estrazione del campione di felpa scomposto in due componenti.....	96
Figura 5.25. Possibili oligomeri presenti sulle fibre di poliestere del campione di felpa non trattata	97
Figura 5.26. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa pretrattata al 1° (20 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (70 ml) (a destra).....	97
Figura 5.27. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa sottoposta al processo di scouring al 1° (10 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (50 ml) (a destra).....	98
Figura 5.28. Confronto tra le micrografie SEM del lato liscio del campione di felpa tale quale (a sinistra) ed il campione sottoposto a scouring (a destra)	98
Figura 5.29. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa sottoposta al processo di doppia estrazione al 1° (20 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (50 ml) (a destra)	99
Figura 5.30. Spettro FTIR dei residui di estrazione della felpa in etere di petrolio.....	100
Figura 5.31. Spettro IR dei residui di estrazione della felpa in etanolo.....	101
Figura 5.32. Confronto tra il filtro corrispondente al campione di felpa non trattata (a sinistra) con quello corrispondente alla felpa sottoposta a scouring (a destra).....	105

Indice delle tabelle

Tabella 4.1. Risultati delle misurazioni dei diametri delle fibre eseguite al microscopio ottico.....	44
Tabella 4.2. Titoli dei filati costituenti i campioni tessili commerciali.....	44
Tabella 4.3. Risultati dei diametri medi OFDA dei campioni commerciali.....	46
Tabella 4.4. Risultati delle masse areiche dei tessuti commerciali.....	47
Tabella 4.5. Bande IR di assorbimento caratteristiche del PET [29]	47
Tabella 4.6. Risultati delle prove di perforazione al dinamometro sui campioni commerciali.....	50
Tabella 4.7. Risultati delle prove di pilling sui campioni commerciali.....	51
Tabella 4.8. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana	61
Tabella 4.9. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana dopo il processo di estrazione	64
Tabella 4.10. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al filato di lana	66
Tabella 4.11. Riassunto delle contaminazioni presenti nei diversi campioni di lana analizzati.....	67
Tabella 4.12. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al filato di cotone	70
Tabella 4.13. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro corrispondente al filato di cotone, dopo il processo di estrazione, tagliato in maniera grossolana.....	76
Tabella 5.1. Analisi gravimetrica secondo la UNI EN ISO 4484-1 eseguita su filtri in fibre di vetro, tre repliche per ciascun campione non trattato	79
Tabella 5.2. Risultati ottenuti dalla rielaborazione dei dati restituiti dall'analisi automatica Wizards (conteggio e identificazione chimica) effettuata sui filtri corrispondenti alla T-shirt sottoposta a scouring.....	91
Tabella 5.3. Risultati del doppio processo di estrazione del campione di T-shirt.....	92
Tabella 5.4. Risultati del processo di estrazione in DCM del campione di T-shirt	95
Tabella 5.5. Risultati del doppio processo di estrazione del campione di felpa.....	99
Tabella 5.6. Percentuali di materiali rilasciati al primo e terzo lavaggio dai campioni di felpa sottoposti a diversi trattamenti.....	102
Tabella 5.7. Misure al microscopio ottico delle lunghezze delle MPf a seguito dei diversi trattamenti dei campioni	103
Tabella 5.8. Riassunto delle prove gravimetriche effettuate secondo la UNI EN ISO 4484-1 sui campioni di T-shirt sottoposti ai diversi trattamenti	103
Tabella 5.9. Riassunto delle prove gravimetriche effettuate secondo la UNI EN ISO 4484-1 sui campioni di felpa sottoposti ai diversi trattamenti	104
Tabella 5.10. Riassunto delle prove fisico-meccaniche eseguite sui campioni di T-shirt e felpa.....	109
Tabella 5.11. Risultati delle prove di pilling sui campioni di T-shirt e felpa.....	110

Capitolo 1. Introduzione

La crescente attenzione verso l'impatto ambientale, in gran parte riconducibile ai processi industriali connessi allo sviluppo globale, ha reso la sostenibilità una priorità condivisa a livello internazionale stimolando la comunità scientifica nella ricerca di metodologie e materiali basati su criteri sempre più sostenibili.

Nell'ambito della sostenibilità, nell'ultimo decennio, hanno subito una prima evoluzione gli studi che hanno come obiettivo il controllo ed il trattamento delle microplastiche (MP).

Il settore tessile è uno dei campi maggiormente responsabili di questa problematica soprattutto a causa dei processi di lavaggio e tintura in cui i tessuti, a causa di uno stress di tipo fisico-meccanico, perdono la loro integrità degradando e rilasciando frammenti polimerici che a loro volta vengono dispersi nell'ambiente.

A questo proposito, a causa di una mancanza di metodi standard per il trattamento delle microplastiche, recentemente sono state sviluppate le norme UNI ISO 4484-1,-2, e -3 [1] [2].

Queste normative si riferiscono a microplastiche di provenienza tessile e offrono metodi standardizzati per la quantificazione e l'identificazione qualitativa di queste.

Nello specifico:

- la norma UNI EN ISO 4484-1 definisce la procedura per determinare la perdita in massa di materiale rilasciato da un campione di tessuto durante un lavaggio simulato in laboratorio;
- la norma UNI ISO 4484-2, invece, stabilisce i criteri per la determinazione qualitativa e quantitativa delle microplastiche (numero, dimensioni, forma, colore, composizione, ecc.) presenti in campioni prelevati da matrici solide, liquide o gassose nel settore tessile;
- la norma UNI EN ISO 4484-3 riguarda la determinazione della perdita in massa di materiale rilasciato da prodotti finiti, come capi di abbigliamento, durante un ciclo di lavaggio effettuato con una lavatrice convenzionale.

In particolare, l'elaborato focalizza l'attenzione su criticità emerse durante l'esecuzione dei protocolli di lavaggio e di determinazione qualitativa e quantitativa delle MP, derivanti da lacune nelle normative legate a fattori imprevisti, alla tipologia del campione oltre che al metodo stesso.

Tali eventualità non sempre sono prevedibili a priori, ma devono essere debitamente considerate qualora si manifestino nel corso dell'analisi di un campione.

1.1. Fibre sintetiche

Il settore tessile rappresenta uno dei maggiori utilizzatori di fibre, sia naturali che sintetiche, per la produzione di abbigliamento, biancheria per la casa e applicazioni industriali.

Nonostante l'avvento delle fibre sintetiche, quelle naturali come il cotone e la lana, continuano a rivestire un ruolo significativo nel mercato globale. Il cotone, ad esempio, è impiegato principalmente per l'abbigliamento, con una quota che si aggira tra il 60% e il 70% della produzione totale. Circa il 20-30% del cotone viene, invece, destinato alla produzione di tessuti per la casa [3].

Allo stesso modo, la lana è utilizzata prevalentemente per abbigliamento (60-70%), seguita da impieghi per l'arredo domestico (30-40%).

Anche altre fibre animali pregiate, come cashmere, mohair, alpaca e seta, sono usate quasi esclusivamente nel settore moda.

Negli ultimi decenni, tuttavia, si è registrata una crescente diffusione delle fibre sintetiche, grazie alle loro caratteristiche di resistenza, versatilità e basso costo.

Tra queste, il poliestere è oggi la fibra più utilizzata a livello globale, rappresentando una quota significativa del mercato tessile. Circa il 30-60% della produzione di poliestere è destinata all'abbigliamento, mentre il 20-35% viene utilizzato per tessuti per la casa. La restante percentuale è impiegata in ambiti tecnici, industriali o di design [3]. Questa ampia gamma di applicazioni per le fibre di poliestere è resa possibile dalla semplicità di modificare le proprietà del materiale attraverso processi chimici o fisici.

Anche le fibre di poliammide, seppure in misura minore rispetto al poliestere, trovano largo impiego in ambito tessile. Le stime relative alla percentuale destinata all'abbigliamento variano notevolmente, da meno del 10% fino ad oltre il 50%, a seconda della tipologia di fibra. Una porzione consistente è inoltre utilizzata per tappeti, rivestimenti ed applicazioni industriali, grazie alle elevate proprietà meccaniche e resistenza all'abrasione.

Infine, le fibre artificiali di origine cellulosica, come viscosa (rayon), lyocell, modal e cupro, rappresentano una categoria intermedia tra quelle naturali e sintetiche, in quanto derivano da materiali vegetali ma subiscono una trasformazione chimica significativa. La maggior parte di queste fibre, in particolare viscosa, lyocell e modal, è utilizzata per l'abbigliamento (circa 50-80%), mentre altre, come quelle in acetato di cellulosa, trovano un impiego prevalente in settori differenti. Ad esempio, oltre il 90% della produzione globale di acetato di cellulosa è destinata alla realizzazione di filtri per sigarette, con solo una minima parte (circa il 5%) impiegata per l'abbigliamento [3].

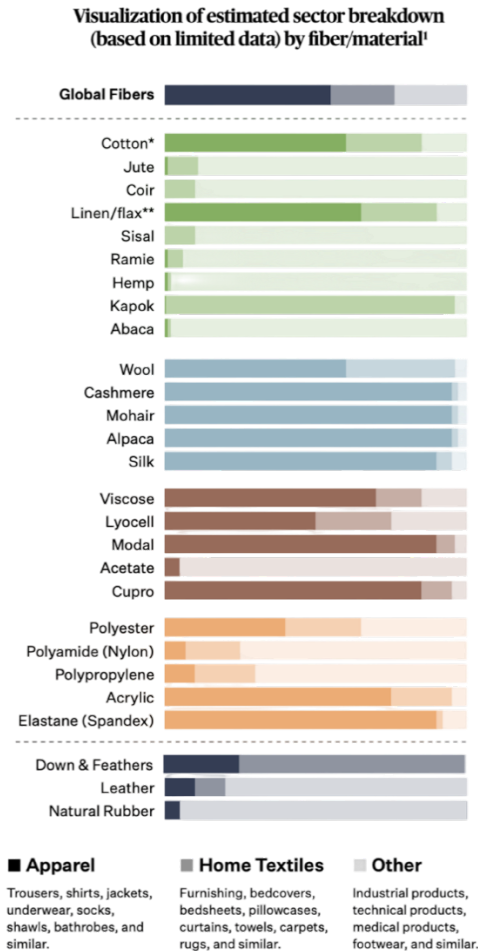


Figura 1.1. Principali applicazioni delle fibre tessili [3]

1.1.1. Poliestere

Le fibre di poliestere sono un significativo esempio di fibra completamente sintetica in quanto realizzate da polimeri sintetizzati chimicamente, inesistenti in natura. Pur esistendo vari tipi di poliestere, tutti presentano nella loro struttura il gruppo estere e si ottengono tramite reazioni di policondensazione.

La forma più comune e rilevante a livello industriale è il polietilene tereftalato (PET), generalmente indicato semplicemente come “poliestere”. Esso è il prodotto di una reazione di condensazione tra un glicole etilenico ed un acido tereftalico e la sua sintesi avviene a temperature che possono raggiungere i 290 °C e pressioni di circa 400 kPa.

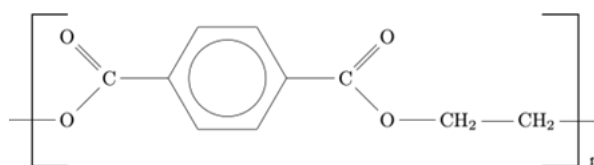


Figura 1.2. Struttura chimica del PET

Il poliestere è un polimero termoplastico, ovvero in grado di essere rifuso e riformato più volte, una caratteristica fondamentale sia durante la produzione che nelle operazioni di riciclo.

Le fibre di poliestere vengono generalmente prodotte sotto forma di filamenti continui, sia a partire da polimero granulare mediante processo discontinuo (*batch*), sia attraverso una polimerizzazione continua. Nel processo *batch*, i granuli vengono essiccati a circa 170 °C per ridurre l'umidità residua ed evitare fenomeni di idrolisi, i quali comprometterebbero l'integrità del polimero. Successivamente, i granuli vengono fusi ed estrusi attraverso una filiera (*spinneret*) a temperature comprese tra 265 °C e 290 °C in un processo noto come *melt-spinning*. I getti di polimero fuso solidificano rapidamente grazie ad un flusso d'aria fredda e vengono successivamente stirati a temperature superiori al punto di transizione vetrosa, in modo da orientare le catene polimeriche e migliorarne le proprietà meccaniche.

La struttura delle fibre di poliestere è costituita da una combinazione di regioni cristalline e amorfe e le loro proprietà meccaniche, in particolare quelle a trazione, possono variare sensibilmente in funzione dei parametri di produzione che influenzano fortemente la microstruttura macromolecolare. È possibile, infatti, ottenere fibre ad alta tenacità e bassa estensibilità oppure a bassa tenacità e alta estensibilità a seconda dei parametri di produzione impostati.

Le fibre di poliestere possono essere prodotte anche in forma di fibre discontinue (*staple fibres*), particolarmente adatte alla miscelazione con il cotone.

Dal punto di vista chimico-fisico, le fibre di poliestere si caratterizzano per una bassa capacità di assorbimento dell'umidità, tendenza all'accumulo di cariche elettrostatiche sulla superficie e predisposizione alla formazione di *pilling*, ovvero piccoli agglomerati fibrosi sulla superficie del tessuto. Presentano, inoltre, un'elevata resistenza agli agenti chimici quali acidi diluiti, basi e solventi organici, sebbene possano subire danni significativi nel caso di concentrazioni elevate.

La colorazione del poliestere rappresenta una sfida tecnica, poiché la struttura altamente cristallina e la presenza di anelli benzenici nelle regioni amorfe conferiscono al materiale rigidità e densità. Per questa ragione, la tintura richiede temperature elevate (fino a 140 °C) e pressioni elevate [4].

Con una produzione annua di circa 71 milioni di tonnellate nel 2023, in crescita rispetto ai 63 milioni di tonnellate del 2022, il poliestere ha detenuto una quota di mercato pari al 57% della produzione globale di fibre. Questo dato conferma il suo ruolo centrale nella filiera tessile e motiva l'interesse scientifico verso lo studio dei suoi comportamenti durante l'uso ed i processi di trasformazione, ultimamente anche in relazione al rilascio di microplastiche [3].

Ciononostante, la produzione convenzionale di poliestere, basata su feedstock fossili vergini, ha un impatto ambientale significativo, soprattutto in termini di emissioni di gas serra (GHG) e di produzione di rifiuti plastici. Di fronte a queste criticità, organismi internazionali come Textile Exchange hanno fissato obiettivi importanti per l'industria aspirando alla sostituzione della totalità dei materiali sintetici di origine fossile vergine, che contribuiscono alla catena di fornitura tessile, con materiali provenienti da fonti rinnovabili o da riciclo sostenibile.

Attualmente, l'alternativa più diffusa al poliestere vergine è il poliestere riciclato (rPET) ottenuto principalmente da bottiglie in PET post-consumo.

Negli ultimi anni, si è assistito ad un crescente impiego di rPET che nel 2022 ha rappresentato circa il 14% della produzione complessiva di poliestere.

Sebbene si registri una tendenza positiva nell'aumento dell'utilizzo di rPET, tra il 2021 e il 2022 si è osservata una diminuzione dell'1% nella sua quota sul totale della produzione di poliestere. Questo dato evidenzia le persistenti criticità che ostacolano l'effettiva implementazione di un modello di economia circolare all'interno della filiera tessile.

Uno dei principali limiti risiede nell'impiego di PET proveniente da bottiglie post-consumo originariamente destinate al settore alimentare. Tale pratica non affronta il problema strutturale della gestione dei rifiuti tessili, ma determina piuttosto uno spostamento della responsabilità da un settore produttivo all'altro, compromettendo al contempo l'efficienza dei circuiti di riciclo "*bottle-to-bottle*", tecnicamente ed energeticamente più sostenibili rispetto al loro impiego nel settore tessile.

A ciò si aggiunge la crescente domanda di plastica riciclata da parte dell'industria alimentare, guidata da obiettivi normativi comunitari sempre più stringenti, che prevedono l'incremento della quota di contenuto riciclato nelle confezioni in plastica al 25% entro il 2025 e al 30% entro il 2030. Tale dinamica potrebbe ridurre in modo significativo la disponibilità di rPET per l'industria tessile, aggravando la competizione intersettoriale per l'accesso alle materie prime seconde.

Parallelamente, si prospettano sviluppi normativi a livello europeo che potrebbero determinare l'esclusione del PET da bottiglie dalla classificazione di materiale preferibile per il riciclo tessile, spingendo l'industria verso soluzioni più coerenti con i principi della circolarità del settore, come il riciclo diretto delle fibre tessili post-consumo.

Infine, la gestione inadeguata degli scarti tessili, frequentemente destinati alla discarica o all'incenerimento, specialmente nei Paesi del Sud globale, rappresenta una delle principali criticità ambientali della filiera. In tale contesto, la priorità diventa l'attivazione di sistemi di riciclo tessile "*fiber-to-fiber*" capaci di valorizzare i rifiuti post-consumo all'interno dello stesso ciclo produttivo, riducendo al contempo la dipendenza da materie prime fossili e l'impatto ambientale legato alla dispersione dei rifiuti tessili, fonte primaria globale di microplastiche [3].

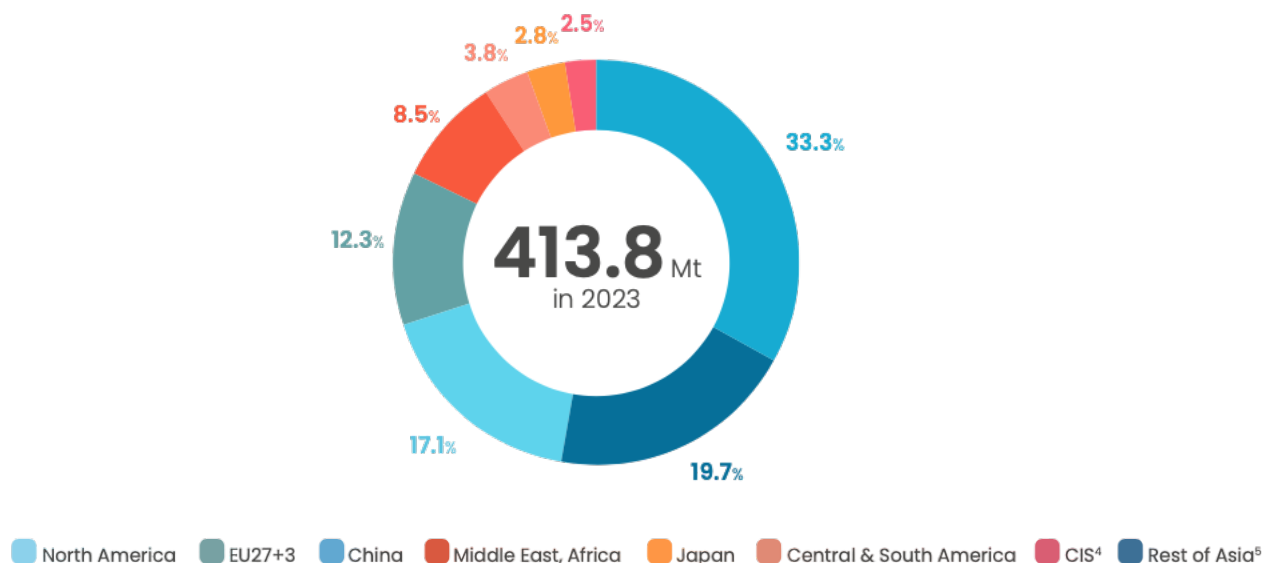


Figura 1.3. Produzione globale di plastica nel 2023 [5]

1.2. Microplastiche

Le microplastiche, identificate generalmente come frammenti di materia plastica con dimensione inferiore ai 5 mm [6], sono ormai riconosciute a livello globale come una delle principali fonti di contaminazione ambientale. La loro ubiquità all'interno di diversi ecosistemi naturali ha sollevato, nell'ultimo decennio, crescenti preoccupazioni in merito agli effetti potenzialmente nocivi per la salute umana.

La presenza di microplastiche è stata documentata in numerosi comparti ambientali, tra cui il suolo agricolo [7] e le risorse idriche, inclusa l'acqua potabile distribuita attraverso la rete pubblica e quella imbottigliata e commercializzata [8].

Questo fenomeno rappresenta un segnale d'allarme non solo dal punto di vista ambientale, ma anche sanitario.

L'esposizione dell'essere umano alle microplastiche può avvenire attraverso diverse vie, tra cui l'inalazione, l'ingestione e, in misura minore, il contatto cutaneo. Sebbene l'interesse scientifico verso i potenziali effetti tossicologici delle microplastiche sull'organismo umano sia in costante crescita (Figura 1.4), l'attuale stato delle conoscenze rimane in fase esplorativa [9].

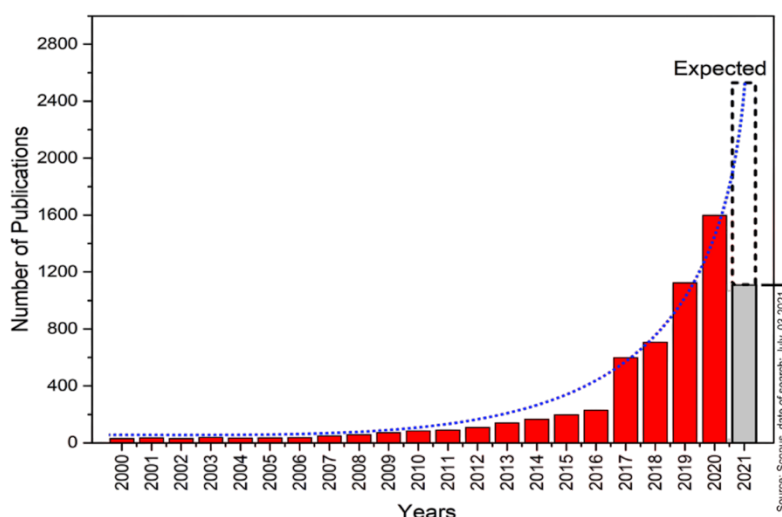


Figura 1.4. Andamento delle pubblicazioni scientifiche inerenti alle microplastiche negli anni [9]

Le principali evidenze derivano da studi in vitro che permettono di valutare le interazioni delle microplastiche con sistemi cellulari simulanti l’ambiente fisiologico umano, e da studi in vivo condotti prevalentemente su modelli animali. Queste analisi consentono l’osservazione della distribuzione delle particelle nei tessuti, nonché delle eventuali risposte fisiologiche o patologiche associate alla loro presenza. Tuttavia, le implicazioni a lungo termine per la salute umana restano ancora oggetto di approfondita indagine.

Dal punto di vista normativo, l’attenzione dell’Unione Europea si è concretizzata nell’ambito del “EU action against microplastics” in cui è previsto lo “Zero Pollution Action Plan” [10] [11], ovvero la strategia di riduzione del rilascio di microplastiche del 30% entro il 2030.

Tuttavia, il quadro regolatorio attualmente in vigore si concentra prevalentemente sulle microplastiche primarie intenzionalmente aggiunte nei prodotti, trascurando in gran parte quelle secondarie, derivanti dalla frammentazione e dal degrado dei materiali plastici.

Un passo significativo è rappresentato dal Regolamento (UE) 2023/2055, che introduce modifiche al Regolamento REACH (CE) n. 1907/2006 [12], imponendo restrizioni sull’immissione sul mercato di microparticelle di polimeri sintetici superiori allo 0.01% in peso. Tali restrizioni si applicano quando le particelle sono aggiunte intenzionalmente in prodotti come cosmetici, detersivi e vernici al fine di conferire caratteristiche funzionali specifiche quali colore, texture, idrorepellenza o resistenza termica.

Sono, tuttavia, previste esenzioni per determinate categorie di prodotti, tra cui medicinali, dispositivi medico-diagnostici, fertilizzanti regolamentati ed additivi alimentari. Il regolamento esclude, inoltre, polimeri naturali non modificati chimicamente, polimeri idrosolubili e quelli biodegradabili secondo specifici criteri normativi.

Il regolamento impone anche obblighi di tracciabilità e comunicazione alle aziende che devono fornire informazioni sulle emissioni, sulle modalità d'uso delle microparticelle essentate e sulle istruzioni per lo smaltimento corretto dei prodotti, al fine di contenere i rilasci ambientali.

Vengono definite delle soglie dimensionali per l'identificazione delle microplastiche regolamentate in cui, in accordo con la Commissione europea ed ECHA (Agenzia europea per le sostanze chimiche), rientrano le particelle con tutte le dimensioni comprese tra 100 nm e 5 mm. Le microplastiche fibrose (MPf) vengono definite, invece, da un intervallo di lunghezze comprese tra 300 nm e 15 mm ed un rapporto lunghezza/diametro maggiore di 3 [2].

Parallelamente, il Parlamento europeo ha approvato una risoluzione legislativa specifica per contrastare la dispersione di pellet di plastica, imponendo a produttori, trasportatori e operatori logistici obblighi in materia di prevenzione, contenimento e bonifica. Tali misure includono piani di gestione del rischio, l'adozione di sistemi di certificazione ambientale e un rafforzamento delle attività ispettive da parte delle autorità competenti.

In ambito idrico, la revisione della Direttiva sulle Acque Reflue Urbane (91/271/CEE) [14] prevede l'implementazione di sistemi avanzati di trattamento negli impianti di depurazione di grandi dimensioni, con il monitoraggio obbligatorio delle microplastiche nei fanghi e negli scarichi di tracimazione pluviale [15].

Inoltre, la recente Direttiva sull'ecodesign [16] introduce criteri progettuali volti a minimizzare il rilascio di microplastiche sin dalla fase di sviluppo del prodotto. Tali misure incentivano l'adozione di materiali più sostenibili e la realizzazione di cicli produttivi a ridotto impatto ambientale.

1.2.1. Microplastiche tessili e altre fonti

In Europa ogni anno vengono rilasciate nelle acque superficiali 13.000 tonnellate di microplastiche tessili, ovvero 25 grammi a persona all'anno che rappresentano l'8% del totale dei rilasci primari di microplastiche nell'acqua [17].

Tra le svariate fonti di microplastiche primarie quelle derivanti dal solo lavaggio dei capi di abbigliamento rappresentano il 35%. Il rilascio di piccoli frammenti dall'abrasione degli pneumatici sul fondo stradale rappresenta invece la seconda fonte di microplastiche primarie e contribuisce per il 28 % alla diffusione di queste (Figura 1.5).

Per quanto riguarda la fonte principale di microplastiche primarie sono stati condotti studi al fine di identificare quali parametri di lavaggio, come il carico o la tipologia di ciclo, influissero maggiormente sul rilascio di microplastiche da parte di tessuti sintetici.

Le prove hanno dimostrato che carichi di lavaggio più elevati determinano un rilascio inferiore di microfibre rispetto a carichi più ridotti ed i programmi per cotone e sintetici

tendono a generare una quantità di microfibre superiori rispetto ai programmi rapidi e delicati [18].

Per quanto riguarda la morfologia delle microplastiche fibrose, la loro lunghezza può variare da 300 nm a 15 mm. Microplastiche in questo intervallo sono state rilevate negli effluenti degli impianti di trattamento delle acque reflue ($>300\text{ }\mu\text{m}$), mentre quelle con lunghezza superiore a $50\text{ }\mu\text{m}$ si riscontrano comunemente nei sedimenti marini e vengono ingerite dalla fauna marina entrando a far parte della catena alimentare.

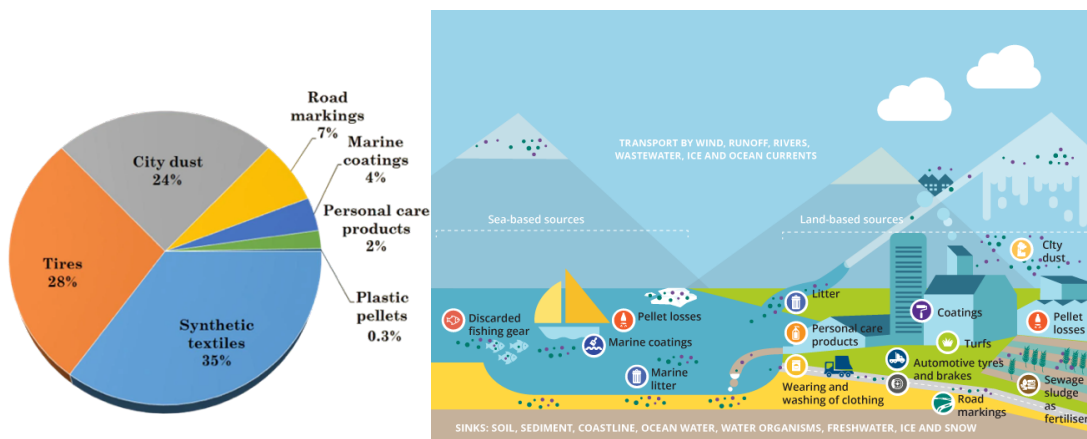


Figura 1.5. Principali fonti di microplastiche e vie di rilascio [19]

Le microplastiche dai tessuti sintetici non provengono solamente dal trattamento di lavaggio, bensì il rilascio di queste avviene durante l'intero ciclo di vita di un capo d'abbigliamento a partire dal processo produttivo, fino ai vari passaggi di lavorazione, l'utilizzo del capo indossandolo, la pulizia tramite lavaggio domestico/industriale ed inoltre il riciclo.

Non di minore importanza è il fine vita del capo quando viene accumulato in discarica come rifiuto. La gestione dei rifiuti tessili risulta essere ancora abbastanza arretrata in quanto la maggior parte viene smaltita nelle discariche o viene bruciata in inceneritori.

Ogni anno, i cittadini europei consumano in media circa 26 kg di prodotti tessili, smaltendone circa 11 kg. Tuttavia, meno dell'1% di questi rifiuti viene effettivamente riciclato in nuove fibre tessili destinate alla produzione di nuovi articoli.

Gli indumenti dismessi sono spesso esportati al di fuori dell'Unione europea ma, nella maggior parte dei casi, circa l'87% viene avviato ad incenerimento o conferito in discarica.

A partire dal 1° gennaio 2025, i rifiuti tessili saranno ufficialmente inclusi tra le frazioni soggette a raccolta differenziata obbligatoria in tutti gli Stati membri dell'UE. Questo provvedimento rappresenta una tappa fondamentale nell'ambito delle politiche europee per la sostenibilità e comporterà un cambiamento strutturale per l'industria tessile e per

i consumatori, con impatti significativi sul ciclo di vita dei prodotti e sulla gestione dei rifiuti.

Secondo i dati pubblicati dall'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA), nel 2020 i 27 Paesi dell'UE hanno generato complessivamente 6.95 milioni di tonnellate di rifiuti tessili, corrispondenti a un consumo medio pro capite di circa 16 kg all'anno. Di questa quantità, meno del 28% è stato raccolto separatamente e avviato a riciclo, mentre la quota restante è stata gestita come rifiuto indifferenziato, contribuendo in modo rilevante all'accumulo in discarica o al ricorso a trattamenti termici.

Tale tendenza è strettamente connessa alla diffusione del modello del *fast fashion* che ha determinato una crescente immissione sul mercato di capi a basso costo, caratterizzati da cicli di vita sempre più brevi e da una ridotta durabilità aggravando il problema ambientale legato alla gestione dei rifiuti tessili [20].

Il tessuto in sé può non essere l'esclusiva fonte di microplastiche ma potrebbero contribuire altri componenti o accessori utilizzati durante la produzione e nobilitazione del capo di abbigliamento, come stampe e finissaggi.

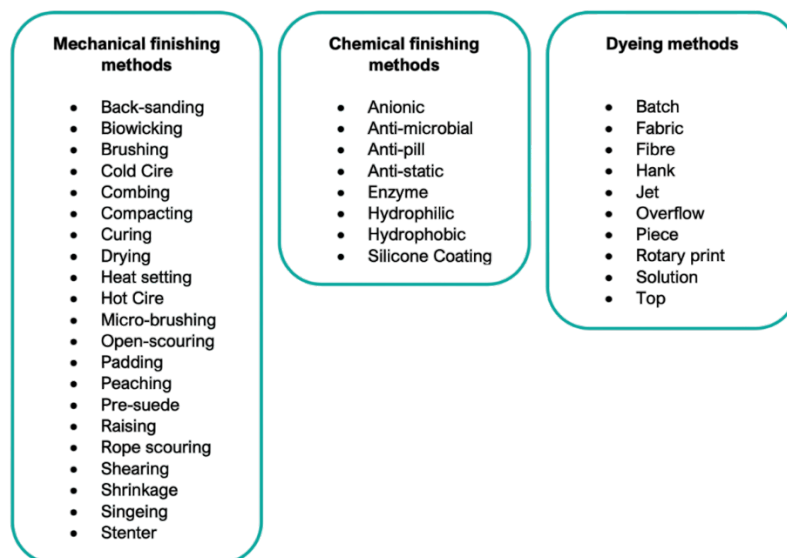


Figura 1.6. Possibili finissaggi e metodi tintoriali per materiali tessili [21]

Capitolo 2. Fonti di contaminazione dei campioni tessili

Un campione tessile sottoposto ad un comune processo produttivo può essere esposto a due principali categorie di contaminazione esterna: da un lato, le impurità provenienti dall'ambiente in cui si trova il materiale; dall'altro, quelle riconducibili alla filiera produttiva della fibra stessa.

2.1. Contaminazioni naturali

Nel caso delle contaminazioni ambientali, si tratta prevalentemente di contaminanti di origine naturale che possono manifestarsi sotto forma fibrosa o particellare. Tra questi, la cellulosa rappresenta una delle componenti più frequentemente rilevate. Si tratta di un polisaccaride naturale che costituisce l'elemento strutturale principale del cotone e dei materiali cartacei.

La presenza di cellulosa nell'atmosfera è attribuibile ad un insieme eterogeneo di fonti, sia di natura antropica che naturale. Tra le fonti artificiali si individuano manufatti cartacei quali fogli, imballaggi e stampati che possono essere previsti nelle fasi di stoccaggio della filiera produttiva, MPf tessili rilasciate da capi e tessuti durante l'uso o le fasi di lavorazione, nonché emissioni da processi industriali che coinvolgono questa tipologia di materiali. Le fonti naturali comprendono invece pollini, spore, frammenti vegetali e foglie in decomposizione, che rilasciano fibre organiche aerodisperse in grado di essere trasportate a distanza dal vento.

Queste evidenze confermano che la cellulosa rappresenta una componente significativa del particolato atmosferico, di conseguenza essa può costituire una fonte non trascurabile di contaminazione nei campioni tessili con potenziali implicazioni sull'attendibilità delle analisi chimico-fisiche condotte in ambito di laboratorio.

Un'ulteriore forma di contaminazione di origine naturale è rappresentata dal caolino, comunemente identificato come terra, la cui presenza è riconducibile principalmente alla fase agricola delle fibre naturali, in particolare cotone e lana. Questa tipologia di impurità è tipicamente riscontrabile nei campioni greggi, ovvero non sottoposti a processi di lavorazione.

Dal maneggiamento di manufatti tessili e le loro materie prime da parte degli operatori, si può inoltre riscontrare, per lo più in fase di analisi spettroscopica, la presenza di proteine che possono essere attribuite a residui di pelle, cellule epiteliali, cheratina o sebo.

2.2. Contaminazioni sintetiche

Le contaminazioni riconducibili ai macchinari di produzione della fibra tessile, invece, sono generalmente di natura sintetica o derivano dall'impiego di oli e lubrificanti utilizzati per agevolare le operazioni meccaniche lungo il ciclo produttivo.

Le prime sono spesso il risultato dell'impiego di linee di produzione condivise tra fibre differenti o dell'utilizzo di materiali plastici per il confezionamento e lo stoccaggio che possono rilasciare MP.

L'impiego di additivi di processo, invece, pur non rappresentando necessariamente una contaminazione nel senso stretto, può costituire un ostacolo rilevante in fase analitica. Questi agenti, infatti, tendono a formare film superficiali o patine, interferendo con l'osservazione diretta e l'identificazione delle MPf mediante tecniche spettroscopiche o microscopiche.

Anche l'ambiente di laboratorio può rappresentare un'importante fonte di contaminazione del campione, principalmente riconducibile all'impiego di attrezzature e materiali non perfettamente decontaminati.

Per minimizzare tali interferenze, è essenziale l'adozione di rigorosi protocolli di decontaminazione strumentale, che includano:

- lavaggio approfondito della vetreria e la generica attrezzatura mediante solventi organici o soluzioni a bassa tensione superficiale in grado di rimuovere efficacemente il particolato o residui organici tramite dissoluzione chimica nel primo caso, o per sequestro fisico nel secondo;
- protezione passiva della strumentazione attraverso copertura con fogli di alluminio durante le fasi di stoccaggio o inattività, al fine di limitare la deposizione di contaminanti aerodispersi.

Anche l'operatore rappresenta una potenziale fonte di contaminazione nelle aree di laboratorio. Per questo motivo, è fondamentale attenersi a protocolli operativi raccomandati dalle normative vigenti in materia di microplastiche. In particolare, durante la conduzione di prove analitiche su campioni potenzialmente contenenti microplastiche è consigliato l'utilizzo di camici da laboratorio realizzati in 100% cotone al fine di evitare il rilascio di MPf sintetiche che potrebbero compromettere l'integrità e l'affidabilità dei risultati analitici.

Per lo stesso motivo, è sconsigliato l'utilizzo di guanti da laboratorio in nitrile durante il maneggiamento dei campioni tessuti al fine di limitare l'apporto di contaminazioni sintetiche esterne.

Capitolo 3. Analisi delle criticità operative delle norme vigenti

Come ampiamente riportato in letteratura [22] e confermato dalle normative che regolano le analisi delle microplastiche, la presenza di contaminanti rappresenta un ostacolo significativo alla corretta esecuzione delle prove di laboratorio volte a quantificare e qualificare i rilasci al fine di effettuare test tossicologici. Questa problematica compromette l'affidabilità e la riproducibilità dei risultati rendendo necessaria l'adozione di protocolli specifici volti al contenimento delle fonti di contaminazione. Tali protocolli si fondano sul miglioramento e l'ottimizzazione dei procedimenti già previsti dalle norme vigenti (la serie UNI ISO 4484), adattandoli alle esigenze specifiche dell'analisi delle microplastiche fibrose.

In questo contesto, sono state condotte prove preliminari di rilascio su campioni commerciali di composizione nota, costituiti da filati e tessuti sintetici. Le analisi hanno evidenziato alcune criticità metodologiche, in particolare nelle fasi di lavaggio e filtrazione.

È emersa, ad esempio, l'influenza della tipologia e del numero di filtri impiegati per ciascun campione, in quanto questi possono interferire con l'osservazione microscopica e, a seconda dell'area di filtrazione e della porosità, possono compromettere l'accuratezza dell'analisi del residuo. Allo stesso modo, si è rivelata fondamentale l'esecuzione di un numero adeguato di repliche, condizione indispensabile per garantire l'affidabilità e la ripetibilità dei dati ottenuti.

Un altro aspetto rilevante riguarda la corretta pulizia dell'attrezzatura utilizzata nei test di lavaggio simulato: eventuali residui o particelle presenti possono facilmente migrare da un campione all'altro, dando luogo a fenomeni di *cross-contaminazione*. Per questo motivo è necessario adottare rigide procedure di decontaminazione tra un'analisi e la successiva.

Inoltre, è stata osservata la necessità di effettuare trattamenti preliminari per la rimozione di eventuali contaminanti superficiali presenti sui tessuti, così da evitare che questi interferiscano con il processo analitico.

Un'ulteriore attenzione è stata posta sulla valutazione della resistenza dei trattamenti di finissaggio, quali ad esempio siliconi, che potrebbero essere rilasciati durante il lavaggio e contribuire in modo significativo al rilascio di materiale non fibroso.

3.1. Criticità UNI EN ISO 4484-1

La norma UNI EN ISO 4484-1 è finalizzata alla determinazione della perdita in massa del materiale durante il processo di lavaggio simulato di campioni tessili, senza tuttavia prevedere una quantificazione gravimetrica specifica delle microplastiche fibrose. Questo approccio non consente, dunque, di discriminare tra le diverse fonti di rilascio che possono comprendere sia la perdita di fibre costitutive del tessuto sia la rimozione di eventuali finissaggi superficiali non stechiometrici e idrosolubili. Di conseguenza, il contributo specifico delle MPf non può essere dedotto direttamente dal dato gravimetrico complessivo, se non attraverso una stima effettuata tramite osservazione microscopica.

Una delle principali criticità associate alla norma UNI EN ISO 4484-1 riguarda l'assenza di indicazioni specifiche relative alle procedure di pulizia dell'attrezzatura necessarie a ridurre, o idealmente prevenire, fenomeni di *cross-contaminazione*. Tale forma di contaminazione può derivare dal lavaggio in sequenza di campioni tessili di diversa composizione, con il conseguente rischio che fibre residue, in condizioni di pulizia non adeguata, contaminino le acque di lavaggio dei successivi campioni.

La norma, tuttavia, si limita a prescrivere misure per il contenimento di contaminazioni provenienti dall'ambiente di lavoro, come può essere l'impiego di coperture per l'attrezzatura tramite fogli di alluminio, senza affrontare in modo specifico il rischio di *cross-contaminazione* tra i campioni stessi.

Un'ulteriore criticità emersa nell'applicazione della norma su campioni reali riguarda la scarsa uniformità dei risultati ottenuti. Tale variabilità è riconducibile all'assenza di un trattamento preliminare standardizzato che consenta di uniformare le condizioni iniziali dei campioni. Ciò permetterebbe di ridurre l'influenza di fattori esterni quali ad esempio i differenti metodi di stoccaggio, che possono determinare livelli variabili di contaminazione preesistente, di conseguenza falsare il quantitativo di materiale rilasciato durante l'analisi.

Nel tentativo di interconnettere la norma UNI EN ISO 4484-1 e la UNI ISO 4484-2, emerge una problematica significativa legata alla tipologia di filtro impiegato nella fase di filtrazione delle acque di lavaggio.

Come prescritto dalla UNI EN ISO 4484-1, per l'analisi gravimetrica del materiale rilasciato da campioni tessili si utilizzano filtri in fibre di vetro opachi, bianchi, caratterizzati da una struttura tessuto-non-tessuto con fibre incrociate e sovrapposte che definiscono una porosità di 1.6 μm .

Tali filtri, con diametro pari a 47 mm, risultano però parzialmente incompatibili con l'analisi μ -FTIR prevista dalla UNI ISO 4484-2, la quale potrebbe essere eseguita solamente su una porzione limitata della superficie del filtro, generalmente compresa tra l'1% e il 10% dell'area totale. Pertanto, la quantificazione complessiva delle microplastiche fibrose presenti richiederebbe un'approssimazione mediante

elaborazioni statistiche e formule di estrapolazione secondo quanto riportato nel testo della UNI ISO 4484-2.

Inoltre, la natura opaca del filtro ne consente l'osservazione in modalità in riflessione o ATR (Riflettanza Totale Attenuata). In tali condizioni di analisi, la scarsa differenza di contrasto tra le fibre raccolte e lo sfondo bianco del filtro può ostacolare significativamente l'identificazione visiva e spettroscopica delle microplastiche, soprattutto nei casi in cui il numero di particelle rilevate sia esiguo e il diametro delle fibre si avvicina ai 10 μm , rendendole difficilmente distinguibili dalle fibre di vetro stesse.

Con filtri di questa tipologia in cui la superficie non risulta perfettamente planare, ed essendo caratterizzati da un certo spessore, l'analisi del materiale raccolto è eseguita prevalentemente in modalità ATR. Tuttavia, da questa tipologia di analisi possono sorgere delle criticità: le particelle di dimensioni inferiori al cristallo potrebbero non essere in grado di produrre uno spettro accettabile e potrebbero rimanere adese al cristallo inficiando le analisi successive. Utilizzando la modalità ATR, inoltre, l'analisi può essere svolta solo in modalità manuale e non automatica con forte dipendenza dall'esperienza dell'analista. Ciò causa inoltre sottostime dovute alla preselezione visiva, dunque soggettiva, effettuata dall'operatore.

Inoltre, ulteriori prove sperimentali hanno evidenziato l'impossibilità di recuperare il materiale depositato sul filtro in fibra di vetro attraverso ri-sospensione e ri-filtrazione su filtri in silicio. Durante tali procedure, infatti, le fibre di vetro del filtro originario vengono parzialmente rilasciate in sospensione e successivamente trasferite sul nuovo filtro, compromettendo la qualità e l'affidabilità del campione per le successive analisi (Figura 3.1).



Figura 3.1. Tentativo di risospensione del materiale rilasciato da un campione tessuto raccolto su un filtro in fibre di vetro con conseguente filtrazione su un filtro in silicio

Un'ulteriore criticità rilevante riguarda la fase di pesata dei filtri. Le bilance analitiche Sartorius impiegate, conformi alla norma UNI EN ISO 4484-1 [1], presentano un'accuratezza pari a 0.1 mg. Tuttavia, in alcuni casi, i valori di rilascio ottenuti possono risultare negativi, verosimilmente a causa di un'accuratezza non sufficiente per misurazioni di così piccola entità. Tale evenienza è contemplata, però, dalla norma stessa, la quale stabilisce che in presenza di valori negativi si debba considerare un rilascio di materiale pari a zero per approssimazione.

3.2. Criticità UNI ISO 4484-2

La norma UNI ISO 4484-2 richiede l'identificazione qualitativa delle microplastiche rilasciate da un campione tessile mediante μ -spettroscopia FTIR.

Di conseguenza, durante la filtrazione è essenziale impiegare filtri compatibili con le modalità di analisi dello strumento (trasmissione o ATR).

Il μ -FTIR utilizzato è predisposto per accogliere una slide portacampioni forata, idonea ad ospitare filtri di diametro superiore a 10 mm. A tal fine, sono stati scelti dischi filtranti circolari in silicio da 13 mm: dimensione ottimale che coniuga un'area di filtrazione sufficiente con la piena compatibilità con il cono ottico dello strumento.

L'utilizzo di filtri di diametro superiore, come quelli in fibra di vetro prescritti dalla UNI EN ISO 4484-1, impedirebbe la scansione dell'intera superficie limitando l'analisi ad una porzione ridotta del filtro e compromettendo la completa caratterizzazione delle microplastiche.

Un'ulteriore criticità risiede nel software OMNIC Picta associato allo strumento, originariamente progettato per l'analisi di particelle isotrope piuttosto che di materiali fibrosi caratterizzati da fattore di forma maggiore o uguale a 3. Questo limite emerge soprattutto nella modalità di analisi automatica "Wizards". Nella fase di impostazione di questa, il software consente di variare parametri quali la soglia di intensità del segnale delle particelle, la soglia dimensionale di queste, l'esclusione di oggetti parzialmente visibili e la separazione di elementi in contatto. Tuttavia, tutti questi controlli sono tarati su geometrie particellari, di conseguenza molte fibre non vengono riconosciute come entità singole o, al contrario, vengono conteggiate più volte come particelle distinte.

A fronte di ciò, l'analisi automatica fornisce una valutazione qualitativa di massima del campione, mentre un conteggio affidabile delle microplastiche fibrose richiede tuttora un controllo manuale dei risultati.

Un ulteriore ostacolo al conteggio delle microplastiche fibrose è rappresentato dalla loro sovrapposizione sul filtro che genera piani di messa a fuoco diversi rispetto alla sorgente ottica dello strumento. L'assenza di una distanza uniforme tra fibre e obiettivo rende, infatti, difficoltosa la messa a fuoco della totalità di MPf presenti sul filtro.

Analogamente a quanto rilevato nella norma UNI EN ISO 4484-1, l'assenza di un trattamento preliminare per uniformare le condizioni dei campioni prima delle prove di lavaggio può indurre l'analisi del contributo di materiale estraneo dovuto a contaminazioni pregresse derivanti da differenti esposizioni ambientali.

Capitolo 4. Materiali e metodi

4.1. Campioni tessili

La selezione dei campioni oggetto di studio è stata condotta privilegiando capi d'abbigliamento di provenienza commerciale costituiti esclusivamente da fibre sintetiche. Tali campioni sono stati sottoposti ad una completa caratterizzazione morfologica, fisica e meccanica, volta alla redazione di una scheda tecnica di prodotto. L'obiettivo di questa fase è la successiva correlazione tra le proprietà strutturali e funzionali dei materiali ed il potenziale rilascio di microplastiche durante le prove di lavaggio simulate.

Lo studio dell'influenza delle caratteristiche tessili si rivela cruciale per comprendere in modo approfondito i processi di generazione e rilascio delle microplastiche nel corso dei cicli di lavaggio. Parametri quali la composizione delle fibre, la tipologia di filato (filamento continuo, filato ritorto da fibre discontinue), la conformazione strutturale del tessuto (a maglia o tessitura ortogonale) ed i parametri costruttivi associati (tipologia di armatura, densità lineare del filato, massa areica), oltre al comportamento meccanico ed alla presenza di trattamenti superficiali, influenzano significativamente la tendenza al rilascio di microplastiche.

Nonostante la rilevanza di tali fattori, la letteratura scientifica ha finora dedicato attenzione limitata all'impatto della struttura tessile sul fenomeno, determinando un quadro metodologico frammentato e privo di costanti universalmente riconosciute. Questa lacuna complica la quantificazione dell'effettivo contributo delle caratteristiche tessili alla generazione di microplastiche fibrose.

L'analisi bibliografica condotta ha confermato come la composizione fibrosa, la natura del filato, la geometria del tessuto e i trattamenti applicati rappresentino variabili determinanti nel rilascio di frammenti. Tuttavia, l'assenza, fino al 2023, di metodologie di prova standardizzate ha condotto a risultati non sempre comparabili. L'introduzione di protocolli normativi ufficiali (come la serie UNI ISO 4484) costituisce un passo avanti significativo verso l'uniformazione dei criteri di analisi.

Dai dati emersi da questa tipologia di studi, si osserva che fibre naturali e artificiali tendono a rilasciare una quantità maggiore di frammenti rispetto a quelle interamente sintetiche; i tessuti costituiti da filamenti continui risultano meno soggetti a frammentazione rispetto a quelli realizzati con fibre corte, e le strutture ortogonali mostrano un comportamento più stabile rispetto ai tessuti a maglia [18].

Per quanto riguarda i trattamenti tessili, l'effetto di coloranti e finissaggi richiede ulteriori approfondimenti. I rivestimenti polimerici di origine sintetica si sono rivelati efficaci nel ridurre il rilascio di microplastiche, pur sollevando interrogativi sulla loro sostenibilità

ambientale. Al contrario, i rivestimenti biodegradabili offrono un'alternativa promettente, sebbene siano necessari ulteriori sviluppi per migliorarne durabilità ed efficacia nel tempo.

In questo contesto, il presente elaborato si propone di sviluppare un protocollo sperimentale per la gestione e l'analisi di campioni tessili, finalizzato allo studio del rilascio di microplastiche fibrose. Il lavoro costituisce una fase preliminare nell'ambito del progetto SUMMIT (Sustainable Mitigation of Microplastics In Textile), co-finanziato dal Programma Regionale Piemonte F.E.S.R. 2021/2027, con l'obiettivo di definire linee guida operative che possano essere adottate nei successivi studi progettuali. La selezione dei campioni commerciali è stata orientata alla possibilità di garantire la replicabilità degli stessi campioni da parte dei partner coinvolti nel progetto, in vista dell'identificazione di parametri tessili in grado di ridurre il rilascio di microplastiche durante il ciclo di vita del prodotto.

4.1.1. T-shirt

Il primo campione analizzato è una T-shirt grigia (Figura 4.1), taglia 2XL, marchio Decathlon, caratterizzata dalla presenza di una stampa frontale in tonalità scure. Il tessuto presenta una struttura a maglia realizzata mediante filamento continuo di poliestere interlacciato. La composizione dichiarata è 100% poliestere.



Figura 4.1. Campione di T-shirt Decathlon grigia con stampa

4.1.2. Felpa

Il secondo campione analizzato è una felpa di colore grigio, taglia 2XL, marchio Decathlon, come riportato in Figura 4.2.

Il tessuto presenta una struttura a maglia realizzata mediante fibre discontinue di poliestere. Le zone dei polsini e del bordo inferiore sono rinforzate con un inserto elastico contenente una frazione di elastomero pari al 3%. Anche in questo caso la composizione dichiarata del tessuto principale è 100% poliestere. L'interno del capo è caratterizzato da una superficie garzata, tipica delle felpe, che conferisce maggiore morbidezza e isolamento termico.



Figura 4.2. Campione di felpa garzata Decathlon grigia

4.1.3. Camicia

Il terzo campione consiste in una camicia bianca da donna (Figura 4.3), taglia L, marchio Homlan.

Il tessuto, di tipo ortogonale, è costituito da filamento continuo di poliestere. La composizione dichiarata risulta essere 100% poliestere.



Figura 4.3. Campione di camicia Homlan bianca

4.1.4. *Pantalone*

L'ultimo capo analizzato è un paio di pantaloni color panna, taglia M, marchio Tomeek riportato in Figura 4.4.

La composizione dichiarata è 100% poliestere in filamento continuo. Analogamente al campione della camicia, il tessuto presenta un'architettura ortogonale.



Figura 4.4. *Campione di pantalone Tomeek panna*

4.2. *Filtri*

4.2.1. *Filtri in fibre di vetro*

Per alcune fasi di filtrazione sono stati adoperati i filtri in fibre di vetro Merck Millipore come previsto dalla norma UNI EN ISO 4484-1. Questi sono filtri opachi di colore bianco, caratterizzati da una struttura non tessuta in cui le fibre sono disposte in strati sovrapposti o intrecciati. Questa tipologia di filtro è caratterizzata da un diametro di 47 mm, uno spessore di 1 mm e porosità di 1.6 μm . Il materiale è biologicamente inerte, autoclavabile, presenta un'elevata resistenza agli agenti ossidanti e agli acidi deboli.

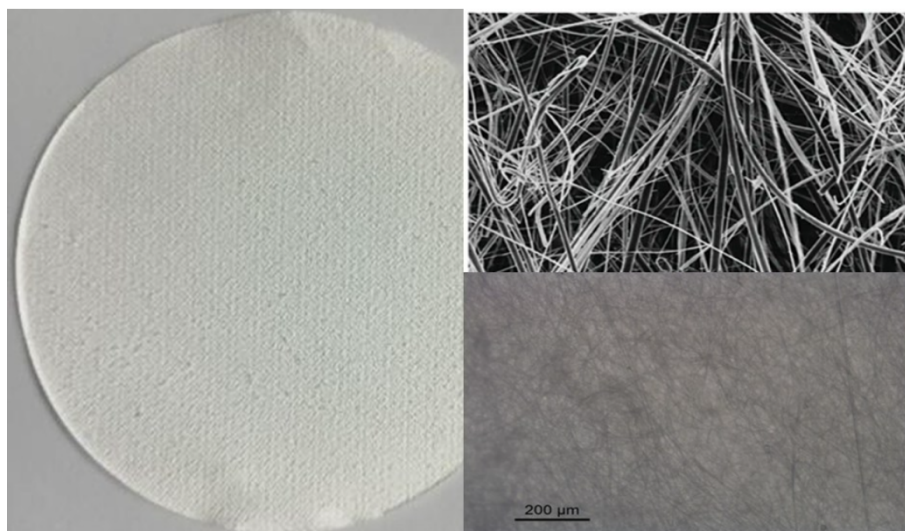


Figura 4.5. Filtro in fibre di vetro Merck Millipore previsto dalla norma UNI EN ISO 4484-1

Il filtro in Figura 4.5 può essere utilizzato in particolate per la determinazione gravimetrica del rilascio di microplastiche, oltre che alla determinazione spettroscopica. Essendo caratterizzati da una superficie non perfettamente piana permettono l'analisi μ -FTIR esclusivamente in modalità ATR (Riflettanza Totale Attenuata).

4.2.2. Filtri di silicio

I filtri maggiormente utilizzati durante le procedure di filtrazione, come previsto dalla norma UNI ISO 4484-2, sono filtri di silicio (MarkoPorP12M5-500) prodotti da Smart Membranes (Germania). Essi sono composti da un materiale inerte che non assorbe l'umidità ed è adatto all'utilizzo in spettroscopia per analisi in trasmissione garantendo un incremento nella qualità di analisi sia in modalità manuale che automatica.

I filtri in silicio sono caratterizzati da un diametro di 13 mm, uno spessore di 500 μ m, una porosità di 5-6 μ m definita da una distanza tra pori adiacenti di 12 μ m (Figura 4.6). I filtri presentano due facce con finitura differente: una opaca ed una a specchio che viene utilizzata nella filtrazione (Figura 4.7).

Questa tipologia di filtro consente l'analisi spettroscopica μ -FTIR in modalità in trasmissione. Il vantaggio di questo tipo di indagine è che viene eseguita senza alcuna selezione visiva prima dell'analisi e porta a dati più affidabili.

Il diametro di 13 mm del filtro consente di osservare ed acquisire il mosaico di tutta l'area del filtro. L'analisi automatica viene effettuata in due step: nel primo viene catturata un'immagine (*captur mosaic*) del filtro al fine di localizzare le posizioni delle particelle, successivamente il sistema raccoglie automaticamente gli spettri IR da ciascuna posizione e associa ad ogni particella il suo spettro.

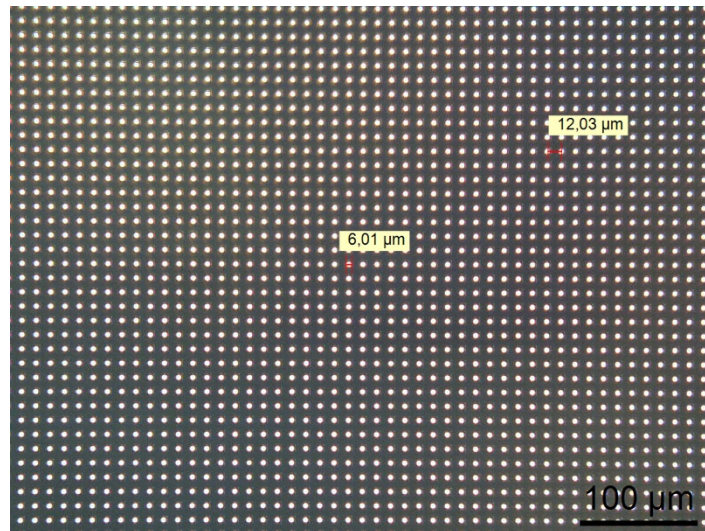


Figura 4.6. Immagine del filtro di silicio al microscopio ottico

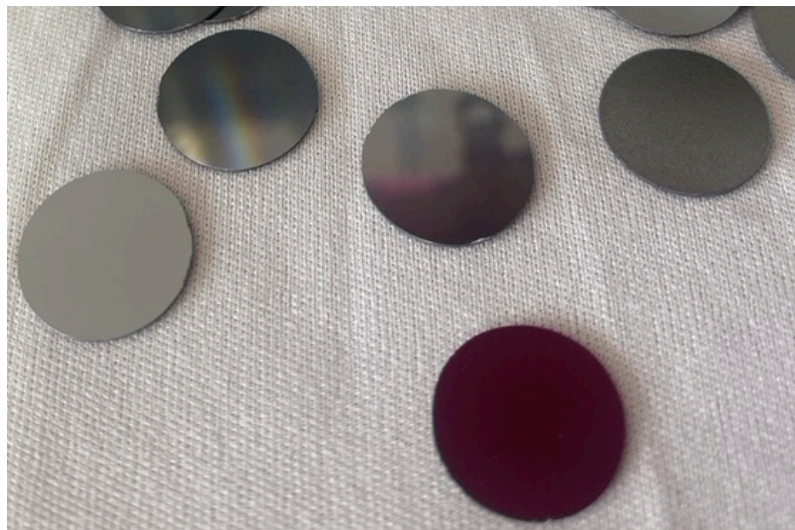


Figura 4.7. Filtri di silicio MarkoPorP12M5-500 di Smart Membranes previsto dalla norma UNI ISO 4484-2

Essi vengono conservati in confezioni tra spugne di poliuretano e panni di poliestere quindi, per evitare possibili contaminazioni, vengono sottoposti ad un'attenta procedura di lavaggio prima dell'utilizzo.

4.2.2.1. Lavaggio filtri di silicio

I filtri di silicio, prima della filtrazione, sono stati sottoposti ad un processo di pulizia a tre step [2]:

- due fasi di sonicazione per dieci minuti in acqua demineralizzata di grado III;
- una fase di sonicazione per dieci minuti nella soluzione di acqua/etanolo 50% v/v.

La conservazione dei filtri, invece, è stata effettuata in un becher di etanolo adeguatamente coperto con un foglio di alluminio che funge da barriera contro contaminazioni esterne.

4.3. Reagenti

Le procedure di laboratorio adottate, ispirate a normative vigenti e protocolli sviluppati, prevedono l'utilizzo di diversi reagenti nelle fasi di pulizia e trattamento di campioni e attrezzature varie.

4.3.1. Acqua demineralizzata di grado III

L'acqua demineralizzata di grado III è stata utilizzata per i risciacqui della vetreria e nella preparazione di qualsiasi soluzione adoperata, come previsto dalla norma EN ISO 3696.

L'acqua demineralizzata viene prodotta dal sistema di purificazione Direct-Q 3 UV Millipore in grado di produrre acqua di grado III fino a 3 l/h.

4.3.2. Etanolo

Un solvente utilizzato nei pretrattamenti dei campioni tessili che prevedono un processo di estrazione Soxhlet su piastra riscaldante è etanolo anidro assoluto (RPE, Reagenti grado analitico). Questa tipologia di reagente viene in particolare utilizzato per la rimozione di sostanze polari adese ai campioni.

4.3.3. Soluzione acqua/etanolo 50% v/v

Per la pulizia della strumentazione è stata preparata una soluzione al 50% v/v di acqua demineralizzata di grado III ed etanolo anidro assoluto (RPE, Reagenti grado analitico). Quest'ultimo è stato rigorosamente acquistato in bottiglie di vetro al fine di limitare le contaminazioni di origine sintetica.

4.3.4. Etere di petrolio

Come solvente per i processi di estrazione Soxhlet a bagnomaria è stato utilizzato etere di petrolio (40-60°C) (RPE, Reagenti grado analitico) che permette di eliminare eventuali oli, grassi o cere, in genere sostanze apolari, presenti sui campioni, solubilizzandoli.

4.3.5. Diclorometano

Il solvente utilizzato nel pretrattamento dei campioni commerciali tramite estrazione Soxhlet a bagnomaria con l'obiettivo di rimuovere e quantificare la quantità di oligomeri presenti è diclorometano (RPE, Reagenti grado analitico).

4.3.6. Soluzione di ipoclorito di sodio

La soluzione preparata con ipoclorito di sodio (RPE, Reagenti grado analitico) contiene (35 ± 2) g/l di cloro attivo ($\pm 1M$) alla quale è stato aggiunto idrato di sodio sciolto in precedenza in modo da ottenere una soluzione a (5 ± 0.5) g/l come indicato dalla norma ISO 1833-4.

4.3.7. Acido solforico al (75 ± 2) % in massa

Per i processi di dissoluzione del cotone è stata preparata una soluzione di acido solforico al (75 ± 2) % in massa aggiungendo con precauzione 700 ml di acido solforico al 96% (RPE, Reagenti grado analitico), con densità pari a 1.84 g/cm^3 a 20°C , a 350 ml di acqua demineralizzata di grado III.

4.3.8. Soluzione acquosa di ammoniaca

A seguito della filtrazione di una soluzione contenente cotone trattato con acido solforico, i filtri in silicio sono stati sottoposti ad un trattamento di neutralizzazione mediante soluzione di ammoniaca al 30% m/m (RPE, Reagenti grado analitico).

4.3.9. Soluzione di lavaggio per canister

Al fine di eseguire un'accurata pulizia dei canister utilizzati nel processo di lavaggio simulato, è stata preparata una soluzione mediante l'impiego del detergente neutro LAB 101 (Colaver s.r.l.), appropriato per la pulizia manuale di acciaio inox [22]. Il detergente è presente in concentrazione pari all'1% m/v. In Figura 4.8 viene riportato lo spettro IR del detergente neutro che mostra una composizione a base di alchilaril solfonati e alchilsolfati etossilati [22].

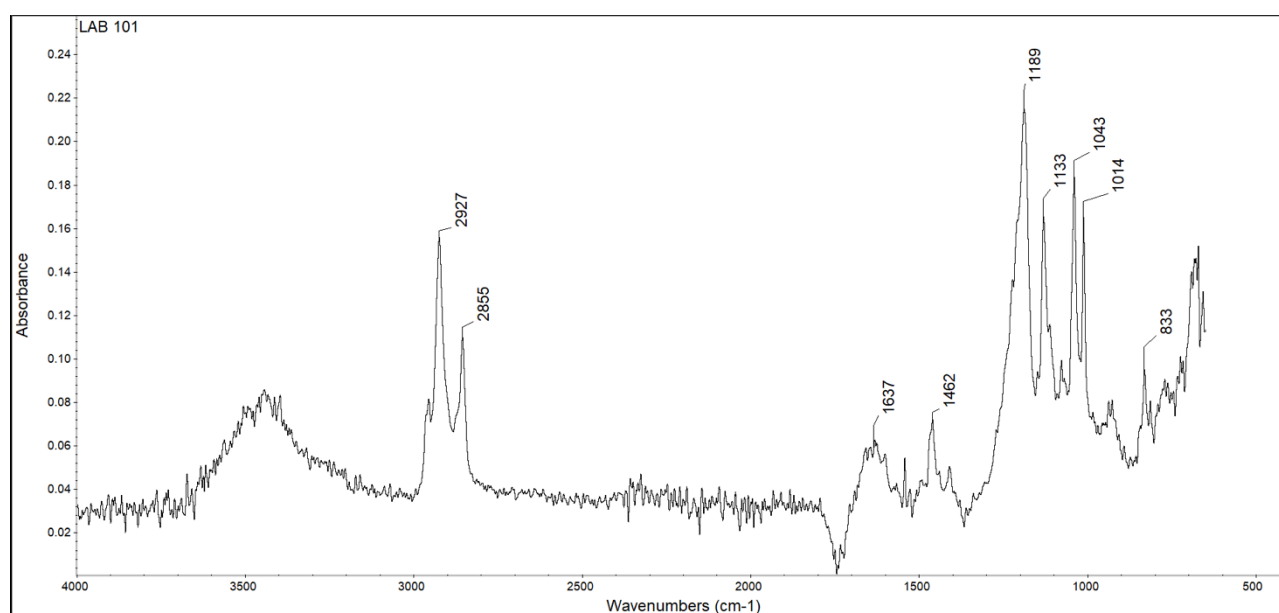


Figura 4.8. Spettro FTIR del detergente LAB 101 (Colaver s.r.l.)

4.3.10. Soluzione per lo scouring di campioni tessili

La soluzione utilizzata per effettuare il processo di pulizia dei campioni tramite *scouring* prevede l'utilizzo del detergente non ionico Tissocyl CT (Zschimmer & Schwarz) in concentrazione pari a 2g/l. La soluzione verrà utilizzata con un rapporto bagno di 1:20 [23]. In Figura 4.9 viene riportato lo spettro IR del detergente Tissocyl CT caratterizzato da una composizione chimica a base di composti di alchilpoliglicoletere [23].

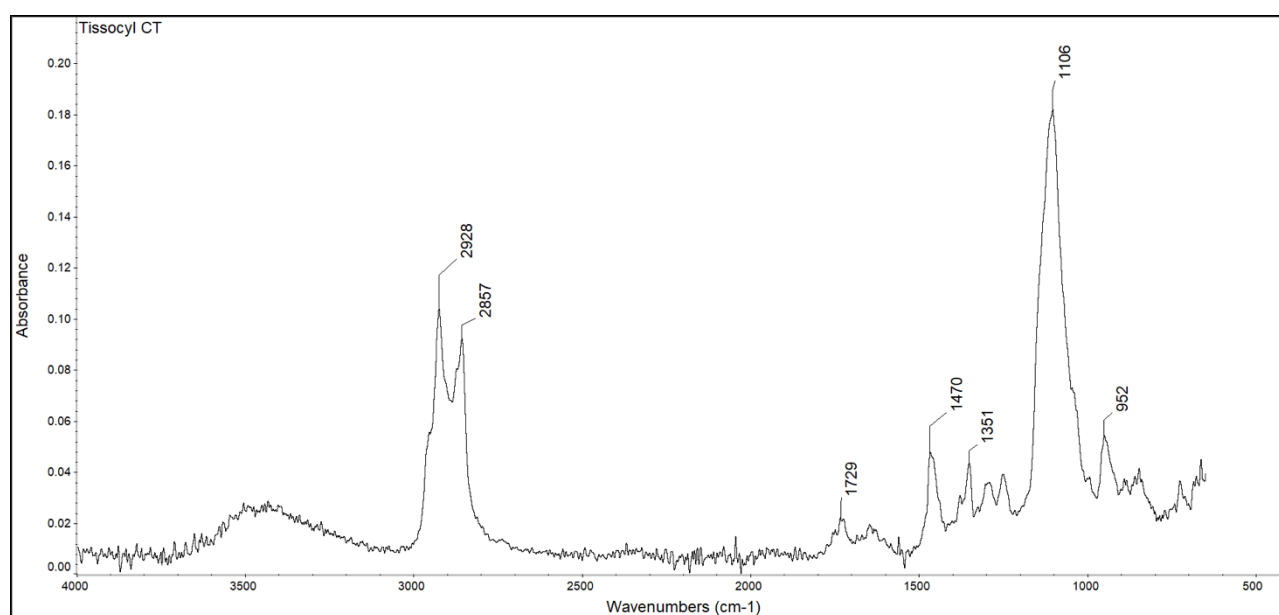


Figura 4.9. Spettro FTIR del detergente Tissocyl CT (Zschimmer & Schwarz)

4.3.11. Acido nitrico

Per effettuare un'accurata pulizia della vetreria è stato utilizzato acido nitrico al 65% (RPE, Reagenti grado analitico) grazie alla sua capacità di degradare sostanze organoplastiche a causa del suo forte potere ossidante.

4.3.12. Soluzione di perossido di idrogeno

Con l'obiettivo di rimuovere il contributo di contaminazione proteica nelle fasi di pulizia dell'attrezzatura o trattamento dei filtri, è stata utilizzata una soluzione di perossido di idrogeno al 30% m/m (RPE, Reagenti grado analitico).

4.4. Strumentazione

4.4.1. Microscopio ottico

Il microscopio ottico, modello Leica DM LP (Figura 4.10), è uno strumento di osservazione che consente l'analisi di campioni di dimensioni ridotte attraverso un sistema di lenti che produce un'immagine ingrandita del soggetto.

Lo strumento è dotato di una torretta multipla che consente l'uso di diversi obiettivi, per l'analisi ottica dei filtri sono stati utilizzati prevalentemente obiettivi 10X e 20X.

Un parametro fondamentale per il corretto utilizzo dello strumento riguarda la modalità di illuminazione del campione. A seconda della natura del campione, si può impiegare luce trasmessa o riflessa. Nel primo caso, la sorgente luminosa attraversa il campione, rendendo questa configurazione adatta all'osservazione di materiali trasparenti o semitrasparenti. Nel secondo caso, invece, la luce viene riflessa dalla superficie del campione che rende questa modalità indicata per materiali opachi o dall'elevato spessore.

Per migliorare la qualità dell'immagine o mettere in evidenza specifiche caratteristiche morfologiche del campione, può essere impiegato un filtro polarizzatore. Questo accessorio modifica la direzione delle onde luminose, consentendo di enfatizzare dettagli altrimenti non visibili in condizioni di illuminazione standard.

Infine, l'integrazione del microscopio con una telecamera digitale consente l'acquisizione diretta delle immagini osservate, agevolandone l'analisi, l'archiviazione e la documentazione in formato digitale.

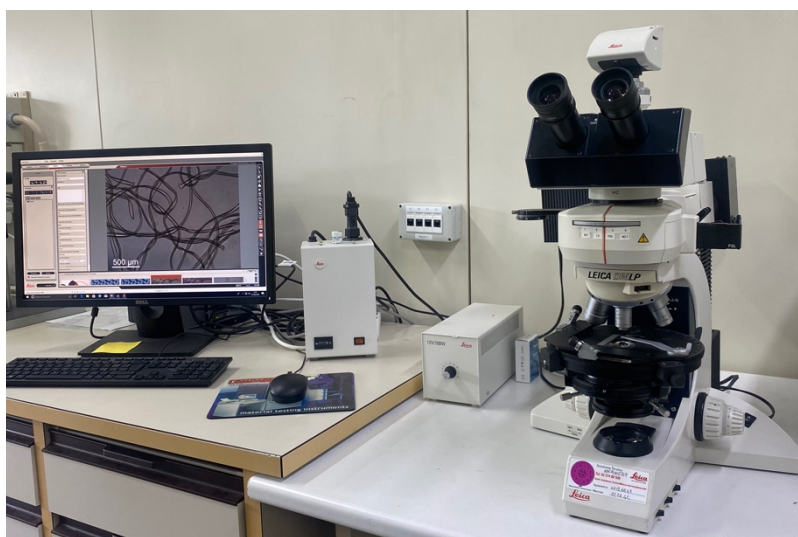


Figura 4.10. Microscopio ottico Leica DM LP con software di analisi associato

4.4.2. Strumento per la titolazione dei filati

Il titolo di un filato rappresenta il rapporto tra il peso e la lunghezza del filato stesso. Le unità di misura comunemente utilizzate sono il decitex (dTex) e il denaro (den): nel primo caso, si indica il peso in grammi di 10.000 metri di filato, mentre nel secondo si fa riferimento al peso in grammi di 9.000 metri.

Per determinare il titolo è necessario disporre di:

- un dispositivo per la misurazione della lunghezza del filato;
- una bilancia di precisione con un'accuratezza di almeno 1 mg.

Secondo la norma UNI EN 14970 [27], lo strumento per la misura della lunghezza (Figura 4.11) deve includere:

- pinze per afferrare le estremità del filato;
- un sistema di applicazione e controllo della pretensione esercitata sul filato durante la misurazione;
- una scala graduata con divisioni minime di 1 mm.



Figura 4.11. Strumento per la misura della lunghezza dei filati per la determinazione del titolo

4.4.3. Strumento OFDA

Lo strumento utilizzato per la determinazione del diametro medio dei filamenti è l'OFDA (Optical Fibre Diameter Analyser) mostrato in Figura 4.12.

Esso è dotato di:

- un microscopio a luce trasmessa;
- un tavolino portacampioni motorizzato;
- un sistema di illuminazione stroboscopica sincronizzato con il movimento del tavolino;
- un detector CCD (Charge Coupled Device);
- un sistema hardware per l'acquisizione e l'analisi delle immagini;
- un dispositivo per il controllo dell'interazione tra la telecamera, i motori del tavolino e l'unità di illuminazione;
- un computer per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati dotato di un software per il controllo e la generazione di report (OFDA2000).

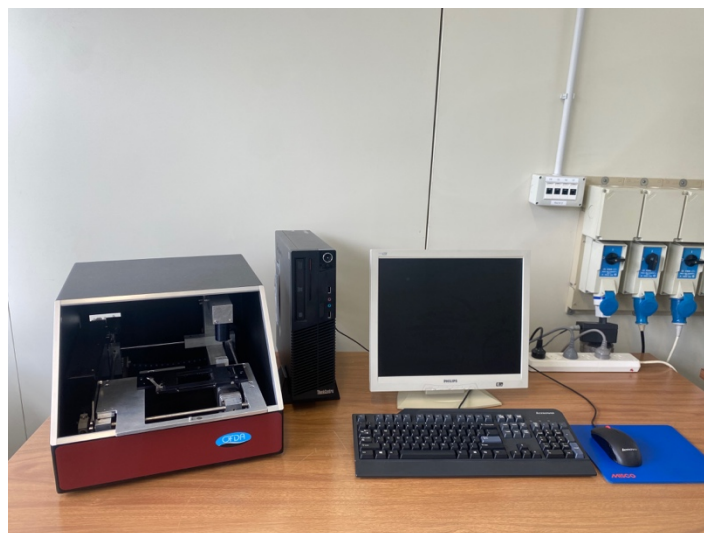


Figura 4.12. Strumento OFDA (Optical Fibre Diameter Analyser)

4.4.4. Bilancia per massa areica

L'apparecchiatura utilizzata per la determinazione della massa areica dei tessuti è conforme alla norma UNI EN 30012-1:1993 [23]. Si tratta di una bilancia analitica con un'accuratezza di ± 1 mg collegata ad un sistema di stampa che riporta automaticamente i risultati delle misurazioni, comprensivi del valore medio e del coefficiente di variazione.



Figura 4.13. Bilancia e sistema di stampa per la misurazione della massa areica dei tessuti

4.4.5. Martindale per pilling

Le prove di resistenza al *pilling* sono state condotte utilizzando l'apparecchio Nu-Martindale, rappresentato in Figura 4.14. Questo strumento è costituito da un basamento che supporta i piani di sfregamento, e il meccanismo di trascinamento.

La piastra di guida dei portaprovette, dotata di alloggiamenti con cuscinetti a basso attrito, viene movimentata orizzontalmente mediante un sistema che induce ciascun punto a descrivere una figura di Lissajous, assicurando uno sfregamento uniforme tra provino e controcampione.

La parte superiore dello strumento è dotata di un coperchio mobile che ospita gli alloggiamenti per i controcampioni, solitamente costituiti dallo stesso tessuto in esame.

Infine, l'apparecchio è equipaggiato di un contatore a preselezione che registra il numero di cicli completati; ogni ciclo corrisponde ad un atto di sfregamento secondo la definizione standardizzata della prova di abrasione o *pilling*.



Figura 4.14. Strumento Nu-Martindale per le prove di pilling

Per eseguire la prova in conformità alla norma UNI EN ISO 12945-2:2002 [24], è necessaria, inoltre, una cabina di valutazione dotata di un elemento illuminante posizionato ad un angolo tra 5° e 15° rispetto al piano della provetta.

4.4.6. Dinamometro per perforazioni

Al fine di eseguire le prove di perforazione dei tessuti è stato utilizzato un dinamometro Zwick/Roell Z005 dotato di un apposito sistema per la perforazione, mostrato in Figura 4.15.

La cella di carico è costituita da un sistema portacampione sulla parte superiore mentre nella parte inferiore è presente una sfera di acciaio con diametro (20 ± 1) mm collegata ad un'asta regolabile che, azionando la prova, andrà ad eseguire la perforazione del tessuto [30].

Lo strumento è collegato ad un software che restituisce le curve che correlano la forza alla deformazione subita dal campione.

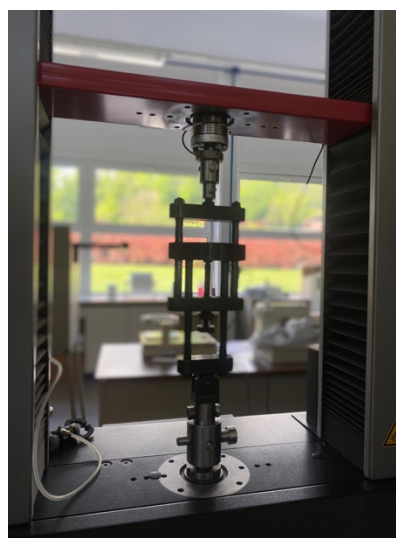
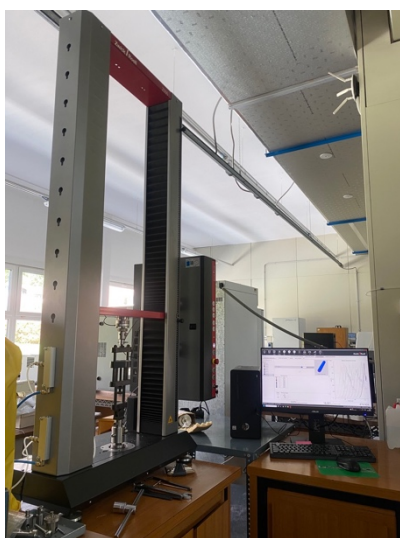


Figura 4.15. *Dinamometro Zwick/Roell Z005 per la misurazione della forza di perforazione dei tessuti dotato di un apposito sistema per la perforazione dei tessuti tramite una sfera metallica*

4.4.7. Sistema di estrazione Soxhlet

L'estrattore Soxhlet è un dispositivo da laboratorio impiegato per l'estrazione continua di composti solubili da matrici solide, basata sull'elevata affinità selettiva di tali composti nei confronti di specifici solventi organici. Il sistema permette di eseguire estrazioni in modo altamente efficiente, grazie al ricircolo costante del solvente ed al mantenimento del suo potere estrattivo, massimizzando la resa con un impiego contenuto di solvente.

L'apparato è costituito da tre unità funzionali disposte verticalmente in successione (Figura 4.16):

- un pallone inferiore, con collo smerigliato, contenente il solvente e posto sul sistema di riscaldamento adeguato (piastra riscaldante o bagnomaria);
- una camera di estrazione, posizionata al centro, all'interno della quale è inserito un ditale in cellulosa, permeabile al solvente, contenente il materiale solido da estrarre;
- un condensatore a serpentina, montato nella parte superiore, in cui circola un fluido refrigerante, solitamente acqua, responsabile della condensazione dei vapori del solvente.

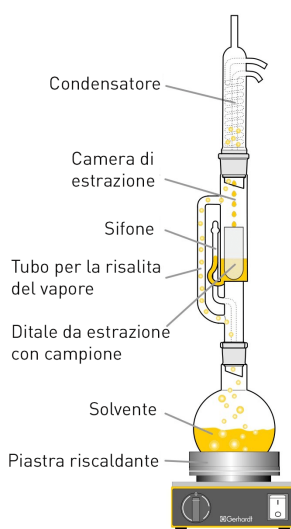


Figura 4.16. Rappresentazione di un apparato di estrazione Soxhlet [24]

Il funzionamento si basa su un ciclo continuo: il solvente nel pallone inferiore viene riscaldato fino ad ebollizione tramite bagnomaria o piastre riscaldanti (Figura 4.17), i vapori risalgono attraverso uno dei condotti presenti nella camera di estrazione e vengono condensati nel condensatore sovrastante. Il solvente liquefatto ricade, quindi, nel ditale contenente il campione solido innescando il processo di estrazione per contatto diretto.

Durante l'accumulo progressivo del solvente nella camera di estrazione, esso si satura delle sostanze estraibili e, una volta raggiunto il livello del sifone interno, il solvente carico di soluti viene convogliato nuovamente nel pallone di partenza attraverso il sifone laterale, completando il ciclo. I composti estratti, caratterizzati da un più alto punto di ebollizione rispetto al solvente, rimangono nel pallone mentre il solvente continua ad evaporare, garantendo un flusso continuo di solvente “fresco” verso il campione.

Questo processo ciclico viene ripetuto fino al raggiungimento dell'equilibrio estrattivo, ovvero quando l'ulteriore circolazione del solvente non comporta più un incremento

significativo del contenuto di soluto nel pallone che, in questo caso, è identificato da 6 sifonate (circa un'ora di estrazione). Il sistema Soxhlet risulta, dunque, particolarmente vantaggioso rispetto ad altre tecniche di estrazione statica in quanto consente di lavorare con volumi di solvente relativamente ridotti e con una maggiore efficienza di estrazione grazie al mantenimento di un'elevata capacità estrattiva lungo tutto il processo.



Figura 4.17. Sistemi di estrazione Soxhlet a bagnomaria (a sinistra) e con piastra riscaldante (a destra)

4.4.8. Apparato filtrante

Al fine di ridurre al minimo le contaminazioni durante il processo di filtrazione, e soprattutto garantire la resistenza alla depressione, tutte le componenti a contatto con la soluzione sono realizzate in vetro borosilicato, materiale resistente agli agenti chimici e termici.

L'apparato di filtrazione utilizzato (Crami Group S.r.l.), mostrato in Figura 4.18, è composto dai seguenti elementi principali:

- imbuto graduato in vetro, adatto al filtro da utilizzare, all'interno del quale viene introdotta la soluzione da filtrare;
- tappo in gomma, che garantisce la tenuta tra l'imbuto e la beuta e funge da supporto per il filtro;
- filtro: se di silicio viene fissato mediante una guarnizione che assicura la stabilità e impedisce perdite durante il processo, se in fibre di vetro non viene utilizzata alcuna guarnizione;
- beuta codata, utilizzata per la raccolta del filtrato;
- pinza metallica che blocca saldamente l'imbuto alla beuta;

- tubo in gomma, impiegato per collegare la beuta alla pompa da vuoto;
- pompa da vuoto che genera la depressione necessaria per forzare il passaggio della soluzione attraverso il filtro.



Figura 4.18. *Apparato filtrante idoneo alla filtrazione mediante filtri di silicio (a sinistra) e mediante filtri in fibre di vetro (a destra)*

4.4.9. Bagno ad ultrasuoni

Per la pulizia, in particolare dei filtri in silicio e dei canister, è stato impiegato un bagno ad ultrasuoni, in grado di generare onde ultrasoniche ad alta frequenza. Queste onde provocano il fenomeno della cavitazione, ovvero la formazione ed il collasso di microbolle nel liquido, che producono un'azione meccanica efficace per la rimozione di impurità superficiali o il distacco di particelle residue.

Per la pulizia dei filtri è stato utilizzato il sonicatore più piccolo caratterizzato da frequenze pari a 40 kHz. La pulizia dei canister, invece, è stata effettuata nel sonicatore più grande in grado di raggiungere più alte frequenze (50-60 kHz) (Figura 4.19).



Figura 4.19. *Bagni ad ultrasuoni per la pulizia di filtri (a sinistra) e di canister (a destra)*

4.4.10. Bagno termostato con agitazione meccanica

Durante alcune fasi sperimentali è stato utilizzato un bagno termostato dotato di agitazione meccanica (Figura 4.20). Questo dispositivo consente di mantenere una temperatura costante e allo stesso tempo di agitare il liquido in cui sono immersi i campioni, assicurando omogeneità termica e dinamica del sistema di reazione.



Figura 4.20. *Bagno termostatico dotato di agitazione meccanica*

4.4.11. Agitatore meccanico

Per garantire un'adeguata miscelazione dei campioni durante i trattamenti in soluzione, è stato impiegato un agitatore meccanico a velocità regolabile (Figura 4.21). Lo strumento è dotato di aste tra cui vengono disposti becher o beute contenenti i campioni per

consentire un'agitazione uniforme e costante. L'agitazione meccanica favorisce l'omogeneizzazione dei reagenti e migliora l'interazione tra i campioni tessili e le soluzioni di trattamento, contribuendo alla riproducibilità del processo.



Figura 4.21. Agitatore meccanico

4.4.12. Stufe termostatiche

Per le operazioni di essiccazione e trattamento termico controllato dei campioni, sono state utilizzate stufe termostatiche ventilate. Queste apparecchiature consentono il mantenimento costante della temperatura desiderata e la ventilazione interna assicura una distribuzione uniforme del calore all'interno della camera, evitando gradienti termici che potrebbero creare disomogeneità nei risultati.

Le stufe sono state utilizzate principalmente per l'asciugatura dei campioni a temperature che possono variare dai 50°C ai 60°C per le prove effettuate in conformità con le norme UNI EN ISO 4484-1 e UNI ISO 4484-2, fino a 105°C utilizzata per lo più per l'asciugatura della vetreria da laboratorio.

La stufa a 60°C è una stufa da vuoto che permette di ridurre al minimo la contaminazione dei filtri durante la fase di asciugatura.

In generale, al processo di asciugatura di campioni e attrezzatura, segue una fase di essiccazione in appositi essiccatori contenenti sostanze igroscopiche che permettono di allontanare i residui di acqua.

L'asciugatura è uno step fondamentale per garantire la rimozione dei residui di umidità che potrebbero interferire con l'analisi spettroscopica presentandosi sotto forma di una banda intensa e larga intorno a 3400 cm⁻¹ (gruppi ossidrilici).

4.4.13. Gyrowash

Il Gyrowash (Figura 4.22) è un apparecchio impiegato per simulare in laboratorio i processi di lavaggio dei tessuti e le condizioni tipiche dei trattamenti tintoriali. Il sistema è costituito da un bagnomaria termostatabile dotato di un albero rotante che opera a una velocità di 40 giri al minuto, sul quale vengono fissati radialmente appositi contenitori in acciaio inox, detti *canister* (Figura 4.23).

All'interno di ciascun *canister* vengono inseriti i campioni tessili, immersi in un volume definito di acqua, insieme a sfere in acciaio che svolgono una funzione di abrasione meccanica. La combinazione della rotazione e del controllo termico consente di riprodurre in maniera controllata l'azione meccanica e termica di una lavatrice, rendendo il Gyrowash uno strumento utile per test standardizzati sulla resistenza dei materiali tessili ai lavaggi.



Figura 4.22. *Gyrowash, apparecchio per le prove di lavaggio simulate*



Figura 4.23. *Canister: contenitori in acciaio inox per campioni tessili sottoposti alle simulazioni di lavaggio*

4.4.14. μ -FTIR

Lo strumento utilizzato per l'analisi qualitativa dei filtri in silicio è un Thermo Scientific™ Nicolet™10 Infrared Microscope che accoppia uno spettrometro infrarosso ed un microscopio ottico (Figura 4.25).

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica analitica utilizzata per identificare la composizione chimica di un materiale attraverso l'assorbimento della radiazione infrarossa da parte delle molecole che lo compongono. Questo assorbimento avviene quando una molecola passa dallo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. Lo spettro risultante è costituito da picchi corrispondenti a specifici intervalli energetici, detti *chemical shift*, che riflettono le transizioni vibrazionali caratteristiche delle diverse legature chimiche presenti nella molecola.

Nei moderni spettrometri FTIR, l'analisi viene effettuata con l'impiego di un interferometro, il quale consente di raccogliere simultaneamente i segnali relativi a tutte le lunghezze d'onda in un unico intervallo temporale, migliorando così la velocità e la sensibilità dell'analisi rispetto ai metodi dispersivi tradizionali.

L'interferometro opera grazie a un componente ottico chiamato *beam splitter*, che ha la funzione di dividere il fascio di radiazione infrarossa proveniente dalla sorgente in due parti. Uno dei fasci viene diretto verso uno specchio fisso, mentre l'altro viene inviato a uno specchio mobile. Lo spostamento controllato dello specchio mobile introduce una differenza di cammino ottico tra i due fasci. Quando questi si ricombinano, si verifica un fenomeno di interferenza costruttiva o distruttiva, in funzione della differenza di cammino (Figura 4.24).

Il segnale risultante da questa sovrapposizione genera un interferogramma, ovvero un grafico che rappresenta l'intensità della radiazione in funzione del tempo o della posizione dello specchio mobile. Questo interferogramma viene successivamente elaborato tramite la trasformata di Fourier, un'operazione matematica che consente di convertire il segnale dal dominio del tempo al dominio delle frequenze, ottenendo così lo spettro FTIR del campione.

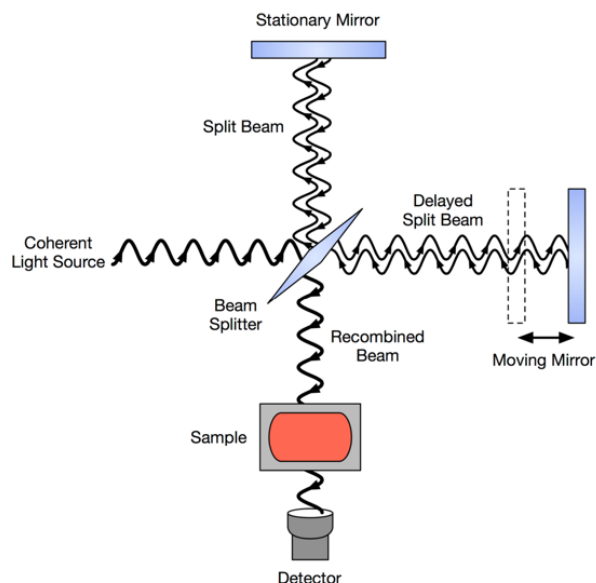


Figura 4.24. Schema di funzionamento dell'interferometro del μ -FTIR

Questo spettro rappresenta l'impronta digitale molecolare del materiale analizzato, utile per l'identificazione qualitativa dei composti presenti nel campione.

Nel caso di analisi di particelle di dimensioni micrometriche, si utilizza la tecnica μ -FTIR, che consente l'analisi di particelle fino a 10 μm mediante due modalità operative: Trasmissione e Riflettanza Totale Attenuata (ATR).

Nella modalità ATR, l'analisi avviene per mezzo di un cristallo di germanio, materiale ad alto indice di rifrazione, che presenta una punta di circa 350 μm di diametro. Il principio fisico alla base di questa tecnica consiste nel fenomeno della riflessione totale interna, che si verifica quando un fascio di luce infrarossa incide su una superficie con un angolo superiore all'angolo critico tra due mezzi otticamente diversi.

La radiazione IR proveniente dallo spettrometro entra nel cristallo di germanio, attraversandolo e subendo riflessioni multiple al suo interno. Ad ogni riflessione si genera una onda evanescente che penetra nel campione per una profondità dell'ordine di pochi micrometri, consentendo l'interazione tra la radiazione e il materiale. Dopo numerose riflessioni, il segnale risultante viene raccolto ed analizzato, fornendo uno spettro infrarosso rappresentativo della composizione chimica del campione analizzato.

Nella modalità di analisi in trasmissione, invece, il campione viene direttamente attraversato dalla radiazione infrarossa. Durante il passaggio, una parte dell'energia viene assorbita dal materiale, mentre la restante parte della radiazione viene trasmessa e successivamente rilevata dal sistema di analisi. Lo spettro ottenuto rappresenta le frequenze assorbite dal campione e fornisce informazioni sulla sua composizione chimica.

Il detector presente nello strumento è un MCT (Mercury Cadmium Telluride) con raffreddamento ad azoto liquido per garantire l'acquisizione di spettri ad alta risoluzione in breve tempo.

Il modello di μ -FTIR utilizzato è dotato del software OMNIC Picta, il quale consente l'identificazione dei materiali analizzati grazie a librerie spettrali integrate. Il software confronta gli spettri acquisiti con quelli presenti nel database e assegna un indice di correlazione percentuale. Per una corretta attribuzione del materiale, si raccomanda che il valore di *match* sia pari o superiore al 75% [25].

Inoltre, lo strumento è dotato del software OMNIC Specta, che consente l'elaborazione avanzata degli spettri FTIR acquisiti. Tale software permette di effettuare la deconvoluzione degli spettri, facilitando l'identificazione delle diverse componenti presenti nei campioni. Ad esempio, in caso di sovrapposizione di segnali, permette l'attribuzione corretta delle bande ai differenti materiali costitutivi.

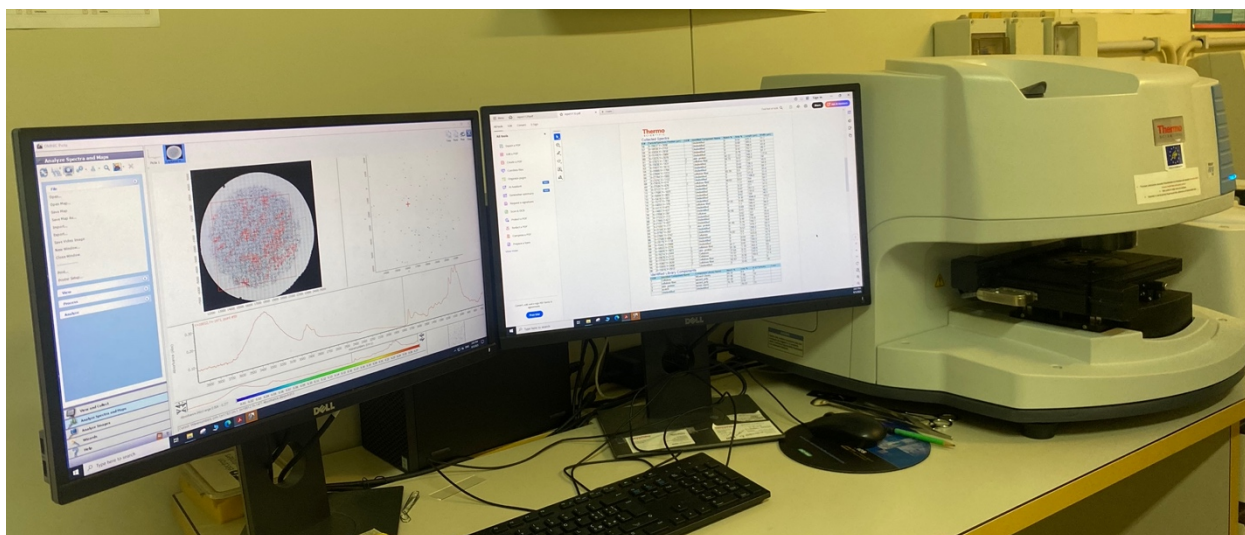


Figura 4.25. Strumento μ -FTIR Thermo ScientificTM NicoletTM10

Gli spettri FTIR presentati nell'elaborato sono stati acquisiti tramite modalità di analisi in trasmissione in un intervallo di numeri d'onda compreso tra 400 e 4000 cm^{-1} , 24 scansioni e risoluzione di 4 cm^{-1} .

4.4.15. Microscopio elettronico a scansione

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica di caratterizzazione morfologica dei materiali ed è stata eseguita tramite lo strumento SEM Zeiss serie EVO mostrato in Figura 4.26.

In questa tecnica di analisi un fascio di elettroni generato dalla sorgente, in questo caso in esaboruro di lantanio (LaB_6), viene accelerato lungo la colonna dello strumento e focalizzato tramite lenti elettromagnetiche. Il fascio elettronico esegue una scansione della superficie del campione in cui l'interazione tra di essi genera una serie di segnali rilevati dai detector del SEM per la formazione di immagini o per lo svolgimento di analisi elementali.

I principali segnali utilizzati sono:

- Elettroni retrodiffusi (BSE): generati da interazioni elastiche tra gli elettroni incidenti e i nuclei degli atomi costituenti il campione. Questi elettroni vengono raccolti dal Backscatter Detector (BSD) e forniscono immagini di contrasto composizionale, in cui la scala di grigi è correlata al numero atomico degli elementi. Le aree più chiare indicano regioni a maggiore peso atomico, mentre quelle più scure corrispondono a zone con elementi a basso peso atomico;
- Elettroni secondari (SE): prodotti in seguito a interazioni anelastiche tra il fascio elettronico e gli elettroni superficiali del campione, con conseguente perdita di energia. Data la loro bassa energia, solo gli elettroni secondari generati entro poche decine di nanometri dalla superficie riescono a emergere e a essere rilevati. Le immagini ottenute tramite il Secondary Electron Detector (SED) forniscono informazioni topografiche ad alta risoluzione della superficie, senza indicazioni sulla composizione chimica;
- Raggi X caratteristici: vengono emessi dal campione in seguito a processi di ionizzazione indotti dall'impatto degli elettroni del fascio. L'energia specifica di questi raggi X consente l'identificazione qualitativa e semi-quantitativa degli elementi presenti nel campione attraverso l'utilizzo di tecniche EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) o WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy).

Le analisi condotte in laboratorio prevedono l'acquisizione di immagini tramite elettroni secondari e lo strumento non è equipaggiato di detector per raggi X.

Come fase preliminare all'analisi SEM è necessaria la metallizzazione dei campioni di tessuto, tramite uno o due cicli a seconda della morfologia del tessuto, al fine di rendere conduttivo il campione. La metallizzazione avviene tramite uno sputtering di oro che permette la deposizione di uno strato conduttivo sulla superficie del campione.



Figura 4.26. Microscopio elettronico a scansione Zeiss serie EVO

4.5. Caratterizzazione fisica, chimica e meccanica dei campioni tessili

4.5.1. Analisi morfologica al microscopio ottico

Come primo approccio all'analisi dei campioni commerciali, è stato impiegato il microscopio ottico con l'obiettivo iniziale di identificare la tipologia strutturale del tessuto, distinguendo tra struttura a maglia o ortogonale. Successivamente, mediante osservazioni morfologiche, è stata condotta un'identificazione preliminare della natura delle fibre seguita da una misurazione del loro diametro.

Dopo il prelievo delle fibre dal campione commerciale, sono stati preparati i vetrini fissando le fibre con una goccia di glicerina. Le immagini acquisite mediante microscopio ottico sono state successivamente analizzate attraverso il software integrato allo strumento, che ha consentito la misurazione diretta dei diametri delle fibre.

Le misurazioni dei diametri effettuate come mostrato in Figura 4.27 hanno portato ai risultati che vengono riassunti in Tabella 4.1.

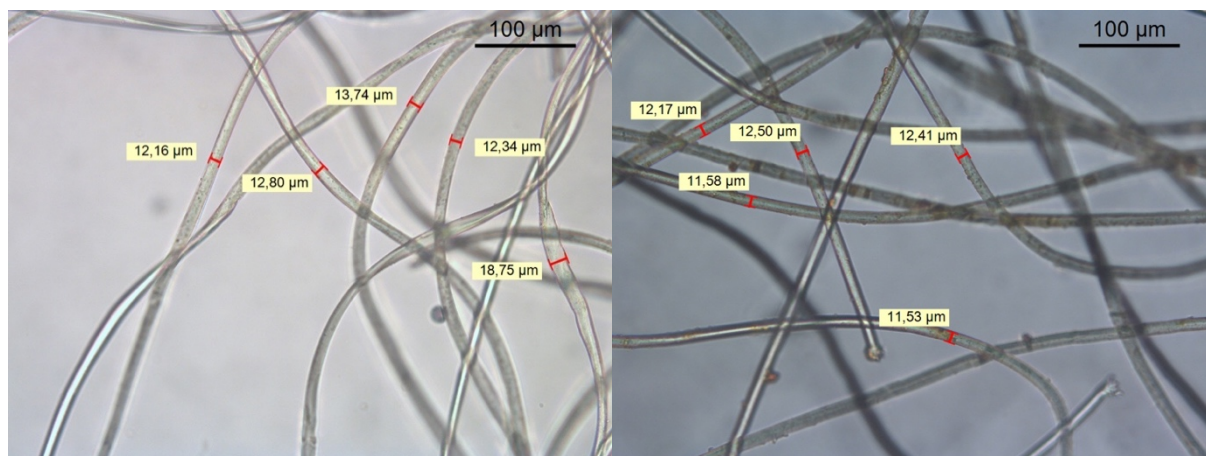


Figura 4.27. Misure dei diametri delle fibre dei campioni di T-shirt (a sinistra) e felpa (a destra)

Tabella 4.1. Risultati delle misurazioni dei diametri delle fibre eseguite al microscopio ottico

	T-shirt	Felpa	Camicia	Pantalone
Diametro medio (μm)	13.57 ± 1.91	12.89 ± 0.80	12.67 ± 0.94	14.20 ± 0.87

4.5.2. Determinazione del titolo dei filati

Dovendo effettuare le misure su filati coinvolti nella realizzazione di un tessuto è necessaria una preliminare estrazione dei diversi filati che lo costituiscono.

Una volta collezionati dieci campioni per ogni filato è stato calcolato il titolo del filo utilizzando l'apposito strumento ed i procedimenti indicati dalla norma UNI EN 14970 [27].

In Tabella 4.2 vengono riassunti i risultati ottenuti. Nel caso della felpa non è stato possibile determinare il titolo del filato in quanto, al momento dell'estrazione del filo dal tessuto, si avrebbe un'eccessiva perdita di fili a causa della garzatura che andrebbe a falsare il risultato finale.

Tabella 4.2. Titoli dei filati costituenti i campioni tessili commerciali

	T-shirt	Felpa	Camicia		Pantalone	
			Trama	Ordito	Trama	Ordito
Titolo (tex)	18.6	/	10.7	8.2	22.6	22.5

4.5.3. Misura del diametro medio dei filati

Per la misura del diametro medio delle fibre che compongono i filati tessili, è stato impiegato lo strumento OFDA (*Optical Fibre Diameter Analyzer*), in grado di fornire la distribuzione dimensionale delle fibre ed il valore medio del diametro di queste.

L'analisi è stata condotta secondo quanto previsto dalla norma IWTO 47-2013 [27], che stabilisce la preparazione del campione tramite il taglio delle fibre con apposita taglierina e la successiva dispersione uniforme su vetrino mediante uno strumento denominato "spider" (Figura 4.28).

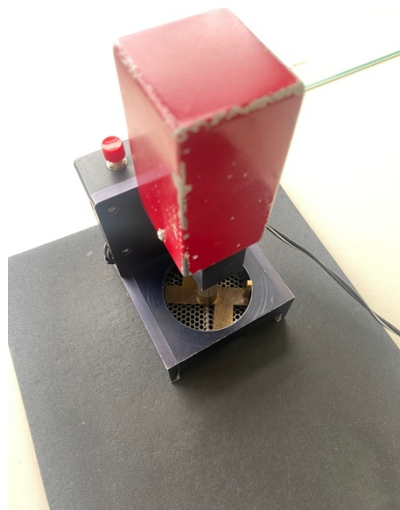


Figura 4.28. Strumento "spider" per la realizzazione di vetrini OFDA

Dopo la calibrazione dell'apparato mediante un vetrino standard di riferimento (Figura 4.29), il software dedicato "OFDA2000" esegue una scansione rapida e accurata del vetrino campione, restituendo i dati relativi alla distribuzione e al valore medio dei diametri rilevati.

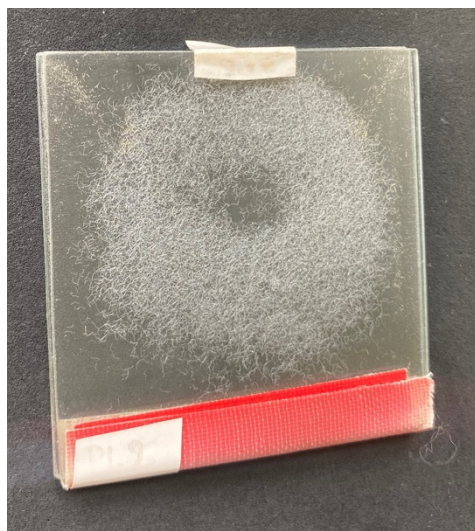


Figura 4.29. Vetrino OFDA di riferimento per la calibrazione dello strumento

I risultati ottenuti, riassunti in Tabella 4.3, sono stati successivamente confrontati con le misurazioni eseguite al microscopio ottico, al fine di verificare la coerenza e l'affidabilità dei dati derivanti dalle due metodologie analitiche.

Tabella 4.3. Risultati dei diametri medi OFDA dei campioni commerciali

	T-shirt	Felpa	Camicia	Pantalone
Diametro medio OFDA (μm)	11.83 ± 2.66	13.15 ± 3.03	13.83 ± 3.47	13.99 ± 5.14

4.5.4. Misura della massa areica del tessuto

La determinazione della massa areica è stata effettuata facendo riferimento alla norma UNI EN 12127 [29], in cui viene definita come massa areica la massa di un'area nota di tessuto divisa per l'area ed espressa in grammi per metro quadro.

La prova è stata eseguita su tre campioni circolari aventi un'area di 100 cm², ottenuti tramite taglio, per mezzo di forbici, del tessuto. Lo strumento utilizzato restituisce il valore di massa areica espresso con le unità di misura convenzionali, mediato sui tre campioni ed associato al coefficiente di variazione percentuale. I risultati sono riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4. Risultati delle masse areiche dei tessuti commerciali

	T-shirt	Felpa	Camicia	Pantalone
Massa areica (g/m²)	142.07 ± 0.95	245.00 ± 2.36	143.67 ± 1.56	176.27 ± 3.85

4.5.5. *Caratterizzazione chimica al macro-FTIR*

Al fine di determinare la composizione chimica dei capi tessili commerciali analizzati, sono stati acquisiti gli spettri macro-FTIR dei relativi campioni. L'analisi spettroscopica condotta sulla T-shirt ha confermato la composizione dichiarata in etichetta, ovvero poliestere, il cui spettro rappresentativo è riportato in Figura 4.30.

Lo spettro presenta i segnali caratteristici del materiale: i picchi associati alle vibrazioni di stretching simmetriche dei legami C-H a circa 2900 cm⁻¹, la banda a 1730 cm⁻¹ corrispondente allo stretching del gruppo carbonilico e le bande situate oltre i 1400 cm⁻¹ riconducibili alle vibrazioni di stretching dei legami C-O. I picchi caratteristici del poliestere vengono riportati in Tabella 4.5 [29].

Anche le etichette applicate al capo, così come i fili di cucitura risultano composti da poliestere.

Tabella 4.5. Bande IR di assorbimento caratteristiche del PET [29]

Banda di assorbimento (cm⁻¹)	Gruppo coinvolto
3054	Stretching simmetrico C-H
2969 e 2908	Stretching anello aromatico C-H
1730	Stretching gruppo carbossilico C=O
1504	Vibrazioni dello scheletro aromatico C=C
1410 e 1341	Bending e wagging dei segmenti di glicole etilenico
1240	Gruppo tereftalato (OOC ₆ H ₄ -COO)
1096	Vibrazione legame estere C-O
1017	Vibrazione H aromatici
972, 872 e 848	Vibrazione anello aromatico
712	Interazione gruppo polare estere con anello benzenico

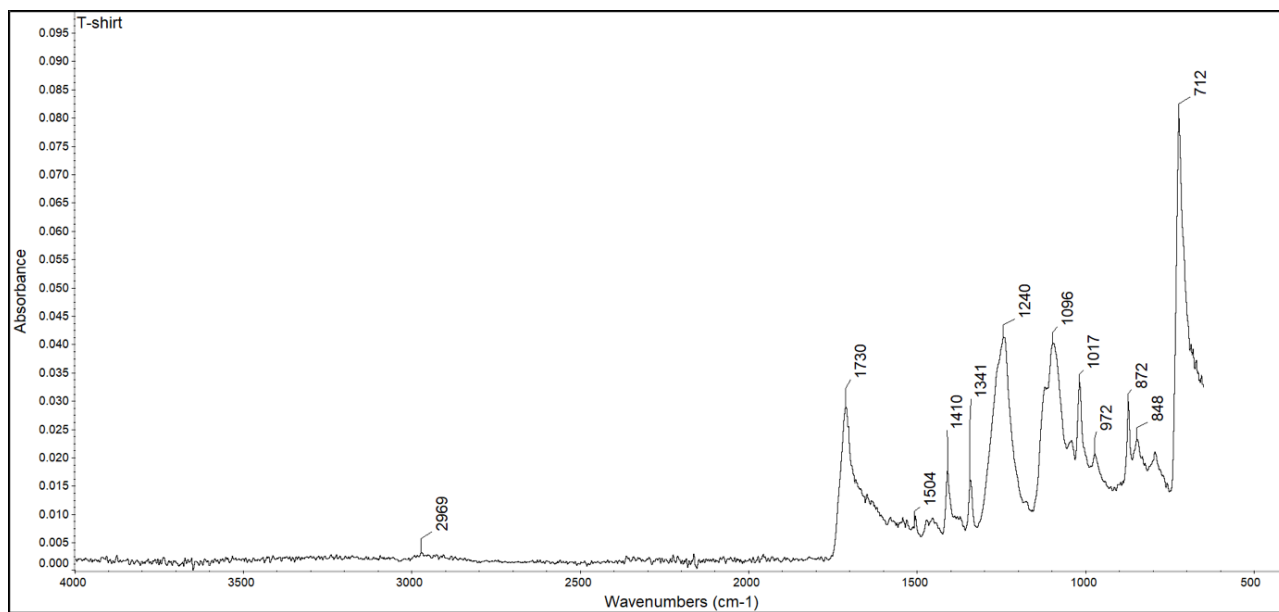


Figura 4.30. Spettro FTIR del campione di T-shirt

Per quanto riguarda il campione di felpa, dall'analisi FTIR del lato liscio e quello garzato è stata confermata la composizione dichiarata in merito al tessuto principale mostrando i principali picchi del poliestere mostrati in Figura 4.31. Le parti elasticizzate del capo sono costituite da un elastomero in poliuretano alifatico base poliestere mentre le altre componenti quali etichette e fili di cucitura sono emerse essere di poliestere.

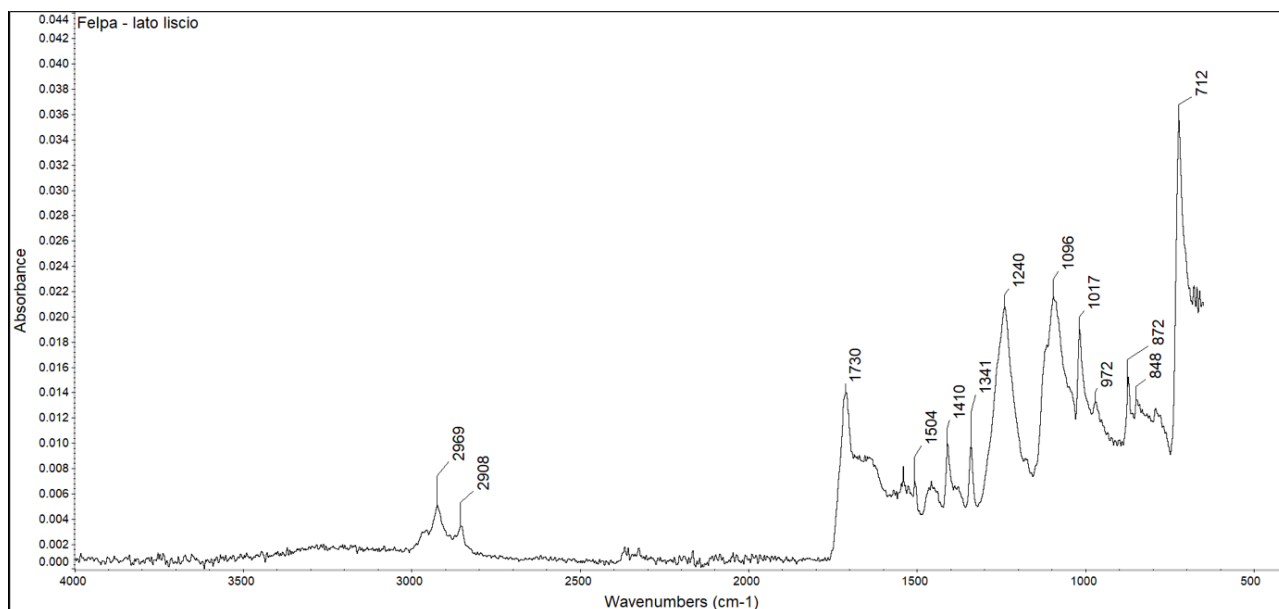


Figura 4.31. Spettro FTIR del campione di felpa (lato liscio)

La camicia analizzata è costituita nella totalità di poliestere (Figura 4.32), comprese etichette e fili di cucitura.

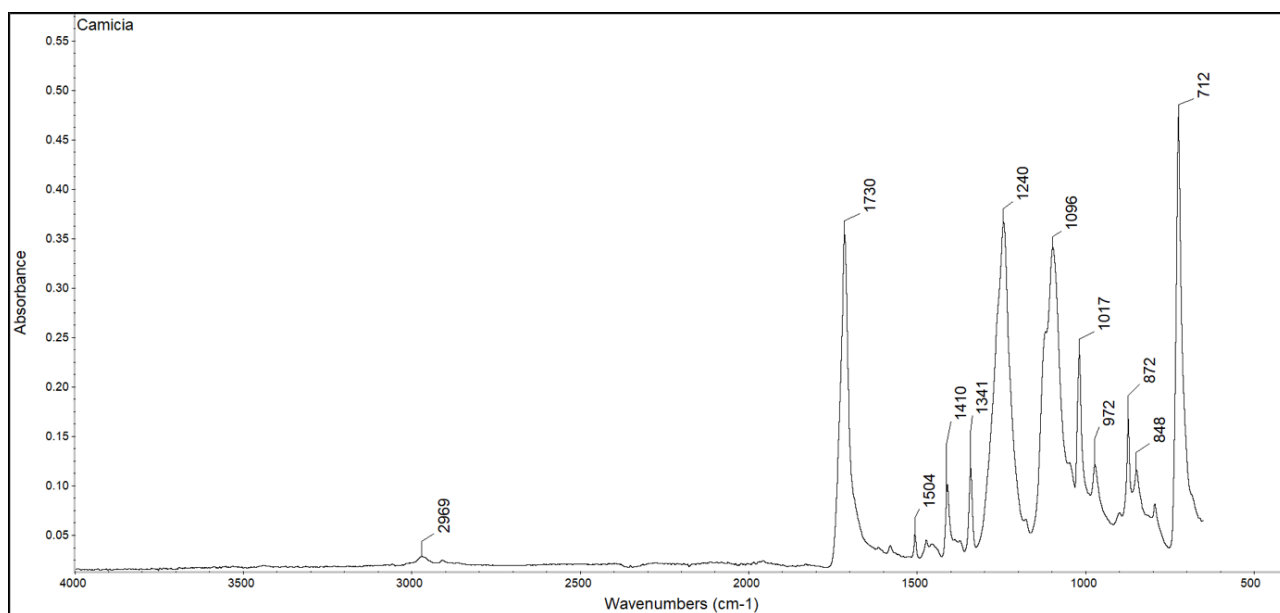


Figura 4.32. Spettro FTIR del campione di camicia

Infine, dall'analisi al macro-FTIR del tessuto (Figura 4.33) e dei fili di cucitura costituenti il pantalone è emersa una composizione uniforme di poliestere.

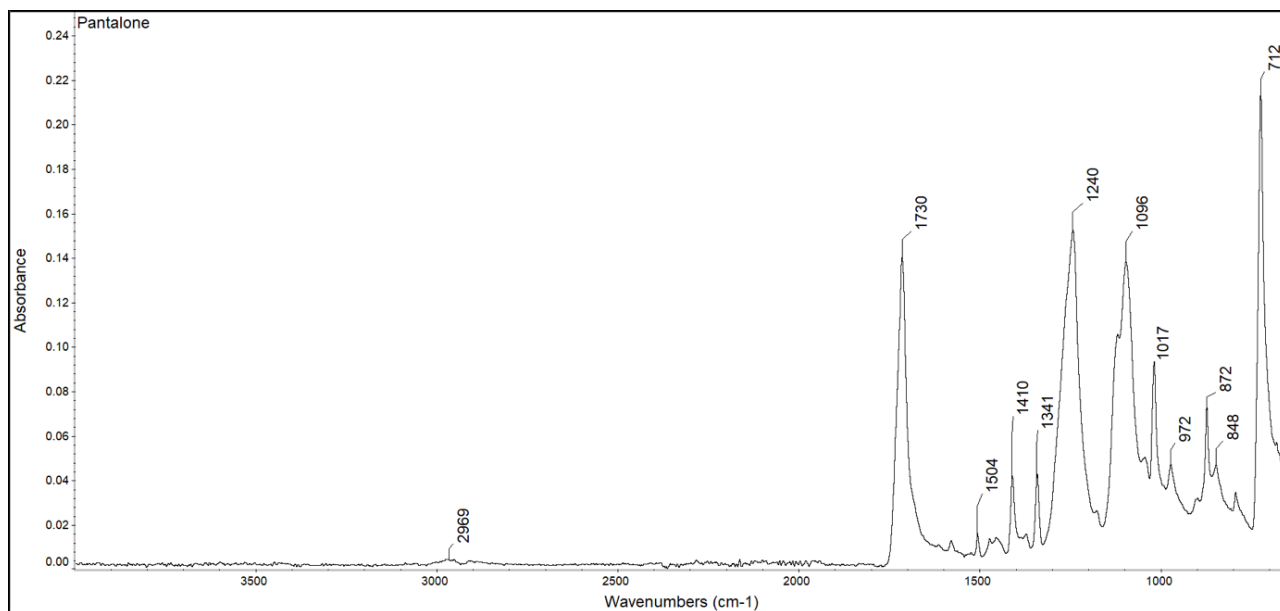


Figura 4.33. Spettro FTIR del campione di pantalone

4.5.6. Misura della forza di perforazione del tessuto

La misura della forza di perforazione dei quattro campioni di tessuto è stata effettuata utilizzando il dinamometro Zwick/Roell Z005 dotato di un'apposita cella di carico come previsto dalla norma ASTM D6797-07 [30].

Sono stati sottoposti alla prova 10 dischetti per ciascun campione di (50 ± 1) mm di diametro, ritagliati precedentemente dal capo commerciale.

Una volta inserito il campione nell'apposito portacampioni con chiusura ad avvitamento (Figura 4.34) è stata avviata la serie di prove di perforazione.



Figura 4.34. Portacampioni per le prove di perforazione dei tessuti

Il software “testXpert III” collegato al dinamometro restituisce le curve sforzo-deformazione ed il valore di forza, medio e di ciascuna prova, corrispondente alla perforazione del tessuto.

I risultati ottenuti vengono riassunti in Tabella 4.6.

Tabella 4.6. Risultati delle prove di perforazione al dinamometro sui campioni commerciali

	T-shirt	Felpa	Camicia	Pantalone
Forza di perforazione (N)	577.3 ± 16.0	375.5 ± 37.4	345.5 ± 52.7	363.6 ± 19.8

4.5.7. **Determinazione della tendenza al pilling del tessuto**

Al fine di determinare la tendenza alla formazione di *pilling* superficiale è stato utilizzato un metodo che fa riferimento alla norma UNI EN ISO 12945-2 [31] che definisce come fenomeno di *pilling* la formazione di palline sulla superficie del tessuto a seguito di un determinato numero di cicli di *pilling*.

La preparazione dei campioni per questa tipologia di prova prevede il ritaglio di 6 dischi di diametro (140 ± 5) mm e altrettanti dischi di diametro (150 ± 2) mm.

I dischi dal diametro maggiore fungono da controcampioni e vengono applicati sulla parte fissa dello strumento, gli altri dischi, invece, rappresentano i campioni che ricoprono le parti rimovibili dello strumento.

Per ogni capo commerciale sono state eseguite le prove diritto contro diritto del tessuto, lato opportunamente contrassegnato durante la preparazione dei campioni.

La valutazione visiva del grado di *pilling* viene effettuata da più operatori, come consigliato dalla norma UNI EN ISO 12945-2:2002, in una cabina apposita confrontando il campione sottoposto alla prova con un campione integro di riferimento. Questi vengono classificati secondo lo schema previsto dalla normativa che riporta una scala che si estende dal grado 1, in cui l'intera superficie è ricoperta da *pilling*, al grado 5 dove non vi è alcun cambiamento rispetto al riferimento.

I cicli di *pilling* utilizzati ed i risultati ottenuti vengono riassunti in Tabella 4.7.

Tabella 4.7. Risultati delle prove di pilling sui campioni commerciali

	Grado di pilling			
Numero di sfregamenti	T-shirt	Felpa	Camicia	Pantalone
125	5	5/4	5	5
500	5	4	5	5
1000	5	4/3	5	5
2000	5	3	5	5
7000	5/4	3/2	5	3

4.6. Procedure di decontaminazione

Dall'esecuzione delle prove gravimetriche secondo la norma UNI EN ISO 4484-1 dei campioni di T-shirt e felpa, e da una loro successiva analisi al microscopio ottico, è emersa una notevole presenza di fibre cellulosiche (Figura 4.35) e contaminazioni sintetiche estranee (Figura 4.36). Le fibre di natura cellulosica risultano rapidamente riconoscibili da un'analisi ottica grazie alla loro conformazione elicoidale mentre le presenti contaminazioni sintetiche risultano di facile identificazione grazie alla colorazione che si differisce dalle fibre grigie dei campioni in esame.

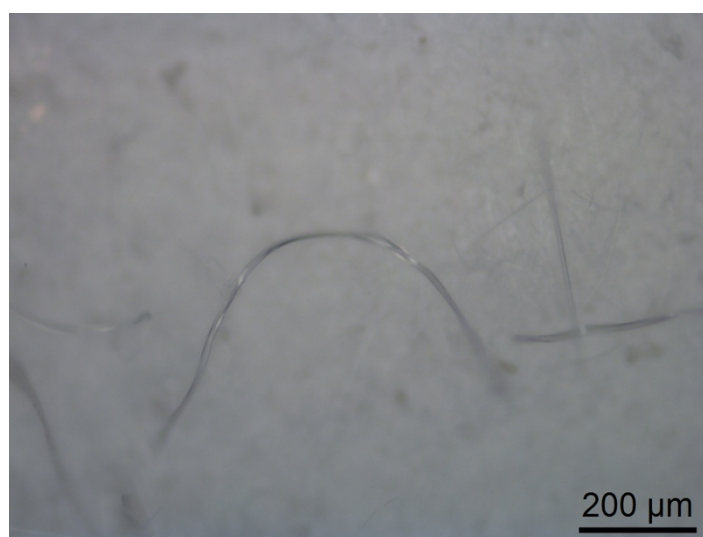


Figura 4.35. Esempio di contaminazione di origine cellulosica presente sui filtri in fibre di vetro corrispondenti alla prova gravimetrica del campione di T-shirt



Figura 4.36. Esempio di contaminazione sintetica estranea al campione di T-shirt, rilevata durante la prova gravimetrica su filtro in fibre di vetro

A fronte di ciò è stato necessario identificare le possibili fonti di cellulosa e contaminazioni varie per poter agire sulla riduzione di queste al fine di garantire, se possibile, una migliore attendibilità dei valori di rilascio gravimetrici ed una superiore qualità di analisi spettroscopica.

Le indagini di provenienza delle contaminazioni sono state condotte verso due obiettivi principali:

1. Il controllo del livello di pulizia dell'attrezzatura di laboratorio per evitare fenomeni di *cross-contaminazione* tra campioni in sequenza;
2. La verifica delle possibili contaminazioni apportate direttamente dalla materia prima costituente il tessuto a causa del suo ciclo di produzione.

4.6.1. Protocollo di riduzione delle contaminazioni derivanti dall'attrezzatura

Nel primo caso, dopo l'ottenimento di un filtro "bianco" (dalla filtrazione delle acque di lavaggio prive di un campione tessuto) notevolmente contaminato (macchie di fondo di color scuro) durante una simulazione di lavaggio di routine (Figura 4.37), è stato necessario definire un protocollo di pulizia dell'attrezzatura in quanto non previsto dalla norma UNI EN ISO 4484-1.

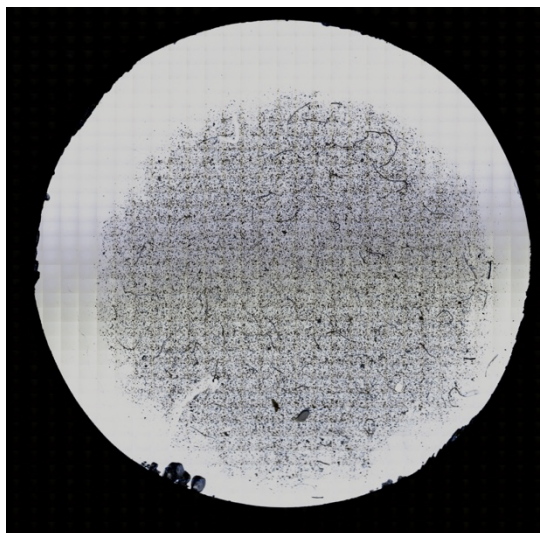


Figura 4.37. Filtro corrispondente ad un canister bianco di una simulazione di lavaggio di routine

La normativa, infatti, prevede come procedure di valutazione della riproducibilità delle prove esclusivamente la preparazione di un bianco rappresentativo di ogni ciclo di lavaggio, che andrà sottratto ai valori di perdita di massa registrati. Essa prevede inoltre

un controllo della percentuale di recupero su una quantità nota di microplastiche attraverso la preparazione di standard [1].

Queste motivazioni evidenziano la necessità di sviluppare un'adeguata procedura di lavaggio dell'attrezzatura.

La procedura di controllo delle contaminazioni derivanti dai *canister* e dalle sferette metalliche da loro contenute è stata eseguita tramite l'analisi di filtri "bianchi" a seguito di differenti metodi di pulizia.

Dunque, sono stati effettuati dei cicli di lavaggio dei *canister* contenenti esclusivamente 360 ml di acqua demineralizzata di grado III e 50 sferette metalliche al fine di verificare l'efficienza delle diverse strategie di lavaggio.

4.6.1.1. Procedura di lavaggio canister senza tensioattivo

Il primo metodo di pulizia utilizzato prevede un lavaggio dei *canister* a tre step:

- un risciacquo sotto acqua calda corrente di *canister* e sferette metalliche;
- un risciacquo tramite agitazione manuale del *canister* chiuso contenente le sferette metalliche e acqua demineralizzata di grado III;
- un risciacquo tramite agitazione manuale del *canister* chiuso contenente le sferette metalliche con la soluzione di acqua/etanolo.

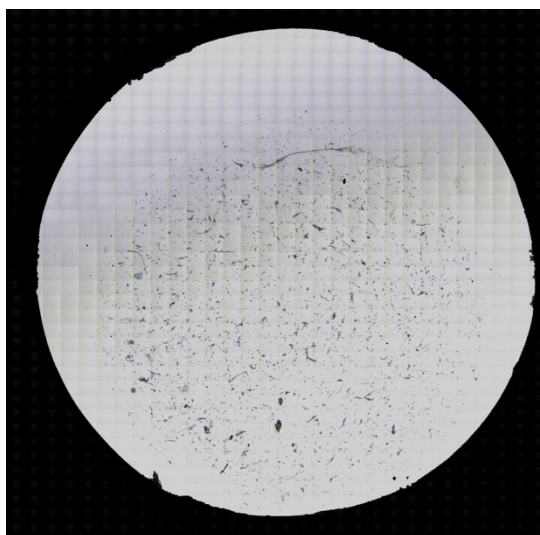


Figura 4.38. Filtro bianco dopo il lavaggio a tre step dei *canister* contenenti le sferette metalliche

L'analisi qualitativa del filtro in Figura 4.38 in modalità automatica al μ -FTIR secondo la norma UNI ISO 4484-2 ha evidenziato la presenza di fase proteica in forma di zeina e caseina. Tramite un'ispezione manuale, invece, è stato possibile individuare materiale

fibroso di origine cellulosica riconducibile probabilmente alla *cross*-contaminazione dal tessuto misto cotone sottoposto alle prove di lavaggio in precedenza.

4.6.1.2. Procedura di lavaggio dei canister con l'utilizzo del tensioattivo

Al fine di garantire una più profonda riduzione della *cross*-contaminazione tra le operazioni di lavaggio, i *canister* sono stati sottoposti ad una procedura di pulizia approfondita mediante l'utilizzo di una soluzione contenente l'1% in peso di tensioattivo.

Il detergente neutro impiegato, LAB 101, è specificamente formulato per il lavaggio manuale di attrezzature in acciaio inossidabile [22].

La fase iniziale di pulizia prevede l'introduzione di 50 ml di soluzione detergente all'interno di ciascun *canister*, ciascuno contenente 50 sfere metalliche. I *canister* sono stati sottoposti a:

- agitazione manuale per 1 minuto;
- sonicazione per 5 minuti, con rimozione preventiva delle guarnizioni.

Al termine di questa fase, è stato eseguito un accurato protocollo di risciacquo, fondamentale per prevenire la presenza di residui di tensioattivo che potrebbero compromettere le analisi qualitative successive. Il risciacquo avviene secondo le seguenti fasi:

- Risciacquo con acqua calda corrente di sfere, *canister* e guarnizioni;
- Risciacquo con acqua demineralizzata, effettuato tramite agitazione manuale dei *canister* chiusi contenenti le sfere;
- Due cicli di lavaggio in Gyrowash, a 40 °C per 2 minuti, dei *canister* contenenti le sfere metalliche e 360 ml di acqua demineralizzata di grado III.

Con l'obiettivo di distinguere le contaminazioni apportate dalle sfere metalliche da quelle di contributo dei *canister*, due dei quattro *canister* a disposizione sono stati dedicati al processo di lavaggio riempiti solamente con 360 ml di acqua demineralizzata di grado III mentre nei restanti due sono state aggiunte anche le 50 sfere metalliche ciascuno.

Come si poteva attendere le sfere in acciaio svolgono un'importante fonte di contaminazioni se non sottoposte ad un lavaggio mirato. I filtri corrispondenti ai *canister* contenenti le sfere sono infatti più inquinati rispetto a quelli contenenti sola acqua demineralizzata (

Figura 4.39).

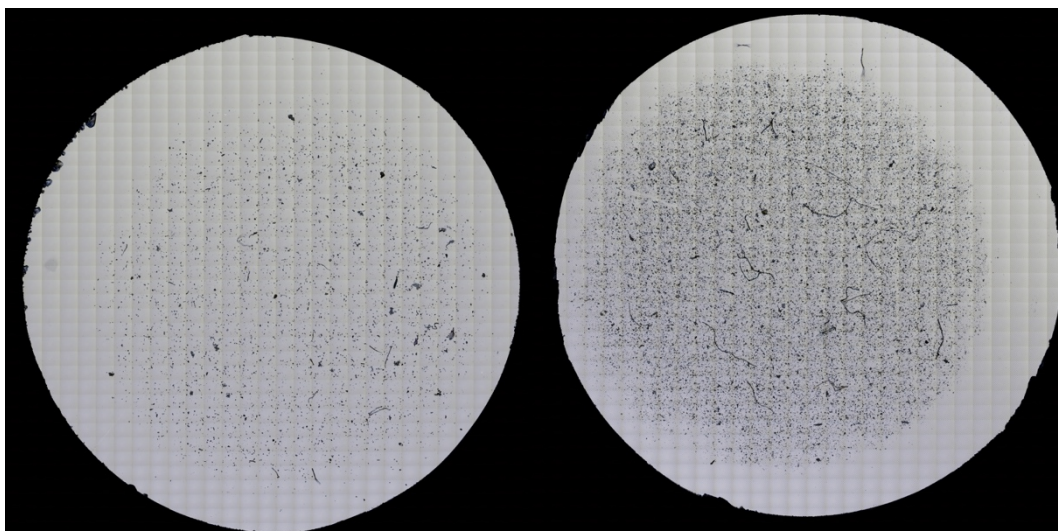


Figura 4.39. Confronto tra il filtro corrispondente al bianco di 360 ml di acqua demineralizzata di grado III (a sinistra) e quello corrispondente al bianco di 360ml con 50 sferette metalliche

Tali contaminazioni sono per lo più di origine proteica, dunque, nel tentativo di ridurne ulteriormente la presenza è stato utilizzato un procedimento di pulizia con perossido di idrogeno (H_2O_2).

4.6.1.3. Procedura di lavaggio dei canister con perossido di idrogeno

Dal controllo di due campioni bianchi ottenuti durante un lavaggio dei campioni tessili commerciali, è emersa nuovamente una significativa presenza di materiale proteico quantificabile come 59 particelle su 79 identificate.

Per affrontare questa criticità, è stata utilizzata una procedura di pulizia di un filtro e di un *canister* utilizzando una soluzione di perossido di idrogeno al 30% m/m [32].

Il filtro selezionato, relativo al bianco del *canister* 2 in cui il contenuto di contaminazione proteica era notevole, è stato immerso in 10 ml di soluzione per circa un'ora.

Dopo il trattamento, mirato alla degradazione della parte proteica, il filtro è stato analizzato al μ -FTIR per verificarne l'efficacia.

Anche per quanto riguarda il trattamento del *canister* con la stessa soluzione, è stato utilizzato il *canister* 2 che, riempito con 360 ml di soluzione, è stato sottoposto ad un ciclo di lavaggio in Gyrowash a 60°C per 30 minuti.

L'analisi μ -FTIR successiva ai trattamenti eseguiti ha mostrato che il metodo per immersione del filtro è risultato essere più efficace nella rimozione della componente proteica (Figura 4.40), pur non potendo assicurare che sia stata completamente degradata piuttosto che rimossa meccanicamente dal liquido.

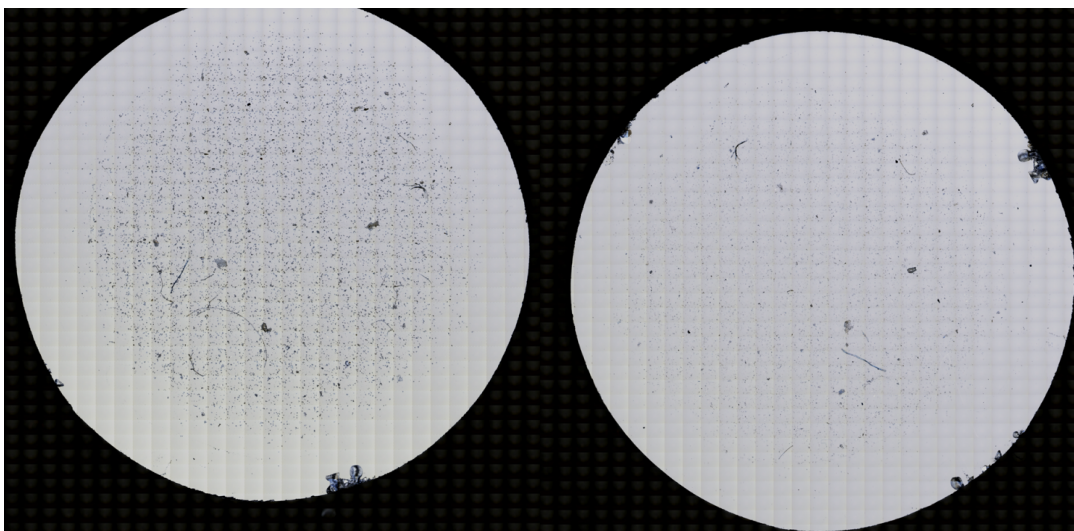


Figura 4.40. Confronto tra il filtro bianco di silicio del canister 2 (a sinistra) con lo stesso filtro dopo immersione nella soluzione di perossido di idrogeno (a destra)

Anche il trattamento del *canister* ha mostrato, comunque, un miglioramento come si può notare in Figura 4.41.

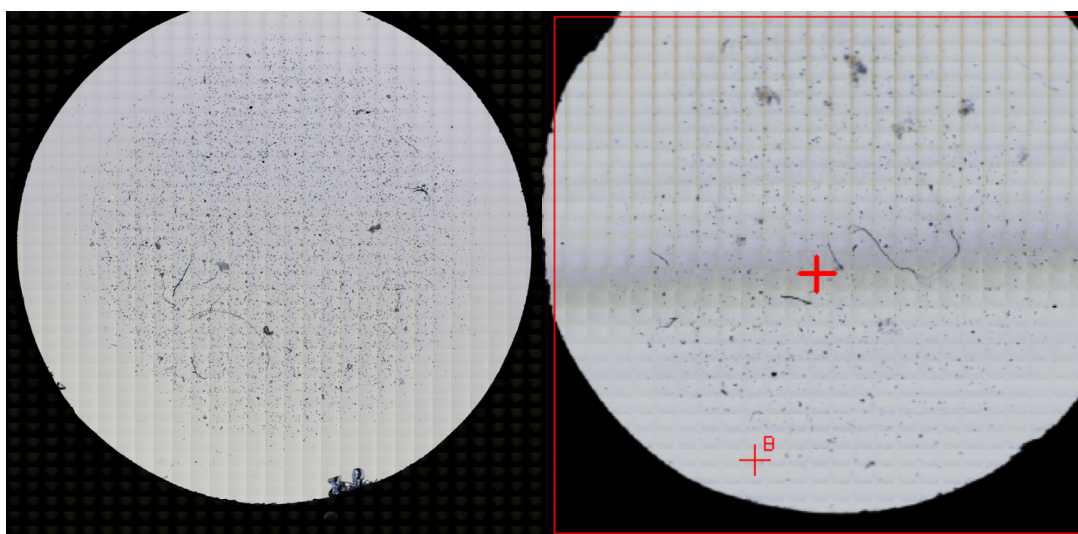


Figura 4.41. Confronto tra il filtro bianco di silicio del canister 2 (a sinistra) con un filtro bianco dopo il trattamento del canister con la soluzione di perossido di idrogeno (a destra)

4.6.2. *Protocollo di riduzione delle contaminazioni derivanti dalla materia prima*

Per la valutazione delle contaminazioni dovute intrinsecamente ai processi di lavorazione della materia prima sono stati preparati degli standard interni.

Nello specifico, sono stati preparati micro-frammenti fibrosi di lunghezza nota appartenenti a due tipologie di materiali: un nastro pettinato di lana e un filato di cotone. Tali materiali sono stati scelti in quanto rappresentativi delle principali fibre utilizzate nel settore tessile e, di conseguenza, tra le più frequentemente rinvenute nelle analisi d'interesse.

La frammentazione dei campioni per ridurli in microfibre è stata realizzata mediante l'impiego di un microtomo (Figura 4.42), uno strumento che consente il taglio controllato del materiale in lunghezze micrometriche. In particolare, è stata utilizzata una fessura da 200 μm in accordo con la normativa UNI EN ISO 137 [33].

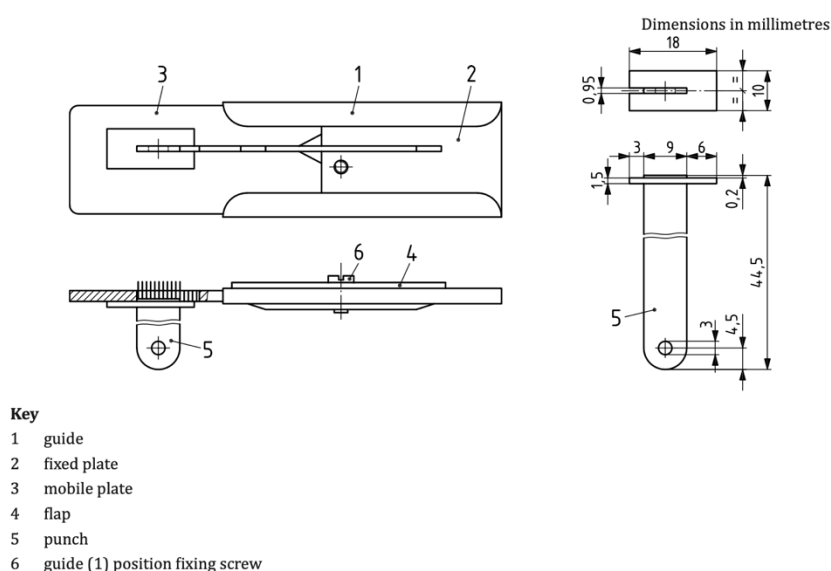


Figura 4.42. Rappresentazione del microtomo: strumento di taglio per le fibre tessili [34]

Il quantitativo di materiale definito per la preparazione degli standard interni è pari a 10 mg, scelta che rappresenta un compromesso tra la necessità di impiegare una massa ridotta e, al contempo, facilmente misurabile. I volumi delle soluzioni impiegate per le prove fanno invece riferimento a quanto indicato nella normativa europea ISO 1833-4 [34].

4.6.2.1. Lana

Il primo campione sottoposto ad analisi è un nastro pettinato 100% lana pronto per il ciclo di filatura. La lana è stata sottoposta a cernita, lavaggio, cardatura, preparazione e pettinatura.

Prima di procedere con le attività sperimentali di laboratorio è stato acquisito lo spettro FTIR del campione di lana al fine di caratterizzarne la struttura chimica (Figura 4.43). Lo spettro ottenuto evidenzia le tipiche bande di assorbimento associate alle proteine, in particolare le bande ammidiche I e II, che rappresentano due delle principali regioni diagnostiche nello spettro infrarosso dei materiali proteici.

La banda dell'ammide I, localizzata nell'intervallo compreso tra 1600 e 1700 cm^{-1} , è prevalentemente attribuita alla vibrazione di stretching dei legami C=O (70-85%) ed è strettamente correlata alla conformazione secondaria della struttura proteica [35].

La banda dell'ammide II, situata tra 1510 e 1580 cm^{-1} , è caratterizzata da una composizione vibrazionale più complessa. Essa deriva principalmente dalla vibrazione di bending del gruppo N-H (40-60%) e, in misura minore, dalle vibrazioni di stretching dei legami C-N (18-40%) e C-C (circa 10%). Questa banda è sensibile alle variazioni conformazionali della proteina.

Nel range compreso tra 3225 e 3280 cm^{-1} , si osserva la banda dell'ammide A, riconducibile per oltre il 95% alla vibrazione di stretching del legame N-H. Sebbene tale vibrazione non sia direttamente influenzata dalla conformazione dello scheletro proteico, essa risulta particolarmente sensibile alla presenza e all'intensità dei legami a idrogeno, la cui lunghezza si colloca generalmente tra 2.69 e 2.85 Å.

Infine, le bande dell'ammide III e dell'ammide V risultano di difficile interpretazione a causa della loro elevata complessità, legata alle interazioni del campo di forza, alla natura delle catene laterali e ai legami a idrogeno. Di conseguenza, il loro contributo all'analisi strutturale è considerato limitato [35].

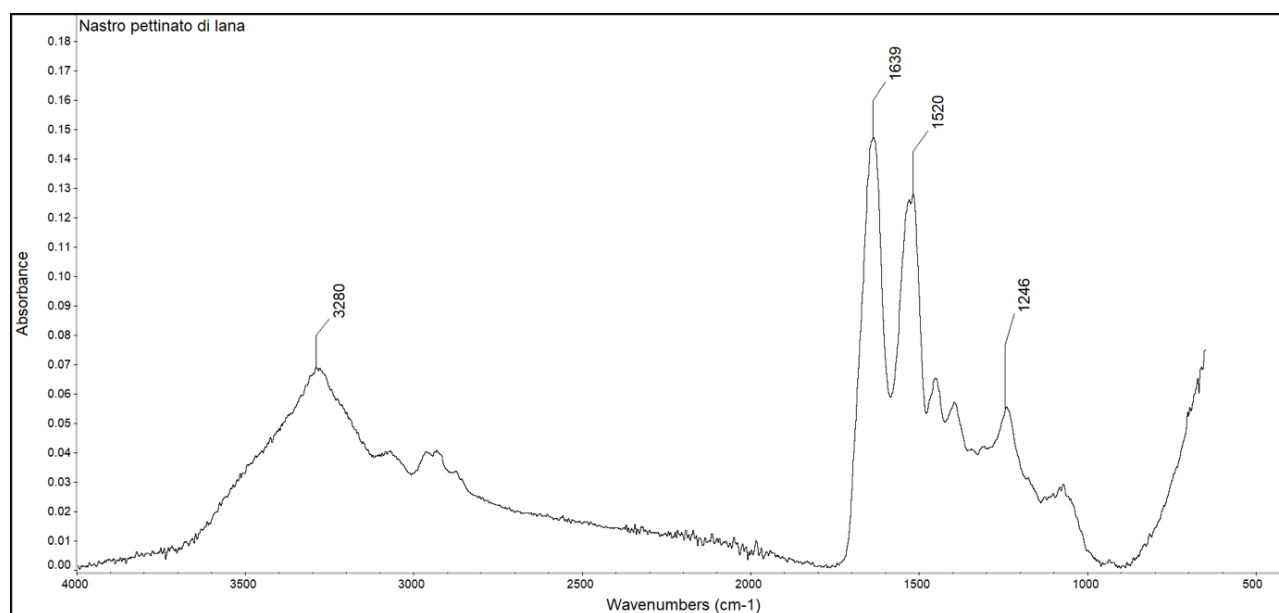


Figura 4.43. Spettro FTIR del nastro pettinato di lana

La scelta di questa tipologia di materiale ricade nella necessità di utilizzarlo come materiale riempitivo durante il taglio al microtomo di filamenti sintetici e no. Per questo motivo è utile sapere se potrebbe essere fonte di ulteriori contaminazioni del filato sintetico di cui viene studiato il rilascio di MPf.

Le fibre di lana, dopo un taglio al microtomo [2], sono state raccolte in un vial da 50 ml. Queste sono state poi sottoposte ad un processo di digestione ossidativa con ipoclorito di sodio al fine di applicare il metodo numero 2 della normativa nazionale ed europea [34] per effettuare un controllo sulle contaminazioni che la lana stessa porta con sé.

Il trattamento è stato condotto utilizzando 10 mg di materiale, 7 ml di soluzione di ipoclorito di sodio e 10 ml di acqua demineralizzata di grado III [2]. Il vial è stato posto su di un agitatore meccanico a 130 rpm per 20 minuti. Al termine, è stata effettuata un'agitazione manuale energica, seguita da ulteriori 20 minuti di agitazione meccanica alle stesse condizioni.

Sebbene la norma preveda un tempo complessivo di 40 minuti, l'ispezione visiva della soluzione ha evidenziato la presenza di residui solidi dispersi. Per favorirne la completa digestione, allora, sono stati aggiunti 2 ml di ipoclorito di sodio ed è stato avviato un ulteriore ciclo di agitazione meccanica di 20 minuti a 130 rpm.

La soluzione risultante è stata quindi sottoposta a filtrazione eseguita tramite un filtro in silicio.

Dopo la filtrazione della soluzione, eseguita in più step, è stato effettuato un lavaggio del vial tramite 100 ml di acqua demineralizzata di grado III e successivamente con 50 ml della soluzione acqua/etanolo 50% v/v. L'etanolo diminuendo la tensione superficiale

dell'acqua garantisce una migliore bagnabilità delle superfici, quindi una più efficace cattura dei residui solidi.

La procedura di risciacquo è stata svolta in maniera accurata agitando energeticamente il vial chiuso per ogni frazione di liquido utilizzato.

Il filtro è stato infine essiccato in stufa a 60 °C per almeno quattro ore e poi analizzato tramite μ -FTIR per una valutazione qualitativa e quantitativa delle contaminazioni presenti secondo i criteri della norma UNI ISO 4484-2 [2].

I risultati dell'analisi automatica effettuata con il software Wizards mostrano la presenza di contaminazioni di TEFLON (PTFE, politetrafluoroetilene) prevalentemente in forma particellare, di polietilene (PE) che potrebbe derivare dall'attrezzatura utilizzata per la reazione ossidativa (tappo e guarnizioni del vial), e di caolino, probabile sporcizia portata dalla lana stessa. Questi risultati sono riassunti in Tabella 4.8.

La reazione di ossidazione della lana con ipoclorito determina la rottura dei legami disolfuro [36]; tuttavia, possono rimanere in soluzione peptidi che, raccolti dopo filtrazione, possono essere riconosciuti come proteine in quanto mostrano i picchi caratteristici di materiali proteici evidenziati in Figura 4.43. Questi giustificano il riconoscimento di materiale proteico sottoforma di "skin protein" o "caseina" in quanto condividono la struttura peptidica.

Tabella 4.8. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana

Materiale	Quantità	Classificazione	
		Fibre l/d >3	Particelle l/d <3
PE	6	0	6
Cellulosa	5	4	1
Skin protein	2	0	2
Nylon	2	1	1
PVC	1	0	1
PP	1	0	1
TEFLON	1	0	1
Totale	18		

La presenza di tali contaminazioni e residui può compromettere l'analisi del filtro sia nei casi in cui la lana si trovi in mista con altre fibre che nel caso in cui funga da riempitivo per il taglio al microtomo di filamenti sintetici.

Per ridurre tali interferenze e migliorare la qualità dell'analisi, la lana è stata sottoposta ad un pretrattamento standard preliminare che ha lo scopo di eliminare il materiale non fibroso estraibile mediante estrazione Soxhlet con etere di petrolio, come previsto dalla normativa ISO 1833-1 [34].

Successivamente all' evaporazione del solvente dal campione, questo è stato sottoposto ad un trattamento per immersione in un becher di acqua demineralizzata di grado III a temperatura ambiente per almeno un'ora e, dopo spremitura, un'ulteriore immersione in un becher di acqua demineralizzata di grado III a 65°C per lo stesso intervallo di tempo.

La lana, una volta pretrattata, è stata asciugata in stufa a 105°C per almeno quattro ore e successivamente tagliata tramite il microtomo come mostrato in Figura 4.44.



Figura 4.44. Taglio al microtomo del nastro pettinato di lana estratto

In seguito, sono stati raccolti 10 mg della fibra trattata e frammentata ed è stata sottoposta al trattamento di ossidazione come in precedenza proseguendo con la filtrazione su filtro di silicio.

Quest'ultimo è stato successivamente conservato in stufa a 60°C per almeno quattro ore e sottoposto ad un'analisi quali-quantitativa al μ -FTIR.

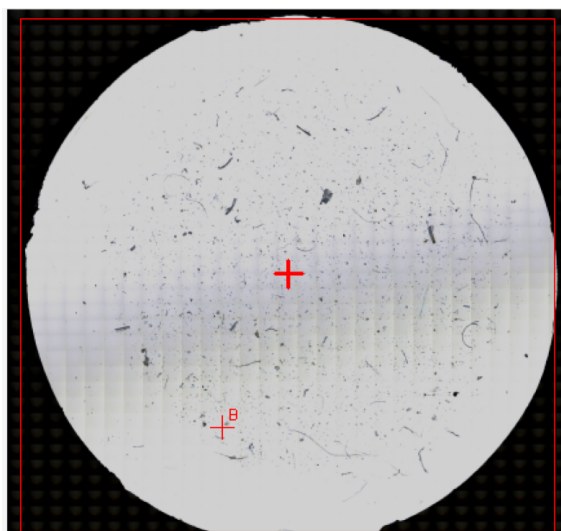


Figura 4.45. Filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana estratto e trattato con ipoclorito di sodio

Dall'analisi automatica Wizards del filtro in Figura 4.45 è stata individuata la presenza di cellulosa in forma fibrosa e particellare, polietilene (PE) in forma di particella e residui proteici in forma di particelle (Tabella 4.9, Figura 4.48). Questi ultimi potrebbero essere il risultato di una non completa degradazione della lana che non essendo più identificabile come fibra di lana ma bensì come peptidi o proteine globulari quali caseina o sericina dimostra l'effettiva validità del metodo.

La presenza di cellulosa rispetto al nastro pettinato di lana non estratto potrebbe derivare dai ditali di cellulosa utilizzati per contenere il campione durante l'estrazione Soxhlet (Figura 4.46, Figura 4.47).



Figura 4.46. Ditale di cellulosa utilizzato per contenere il campione tessuto durante l'estrazione Soxhlet

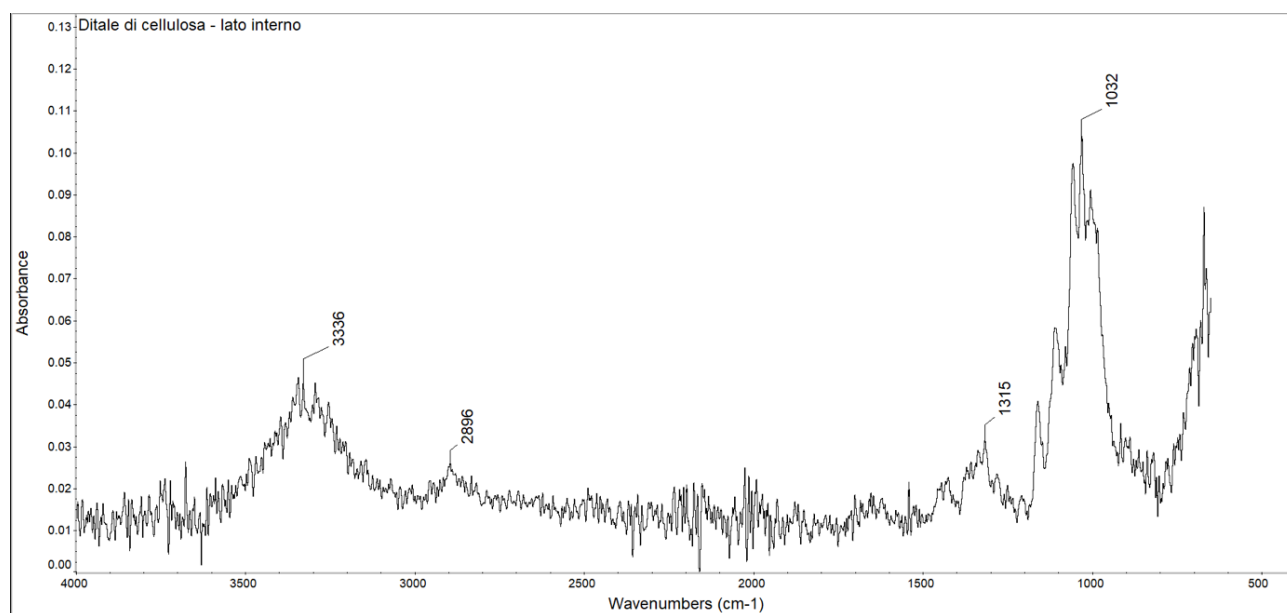


Figura 4.47. Spettro FTIR del lato interno del ditale di cellulosa in Figura 4.34, picchi caratteristici della cellulosa

Tabella 4.9. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana dopo il processo di estrazione

Materiale	Quantità	Classificazione	
		Fibre l/d>3	Particelle l/d<3
PE	12	2	10
Cellulosa	11	6	5
Skin protein	6	0	6
Zeina	5	0	5
PS	1	0	1
TEFLON	1	0	1
Totale	36		

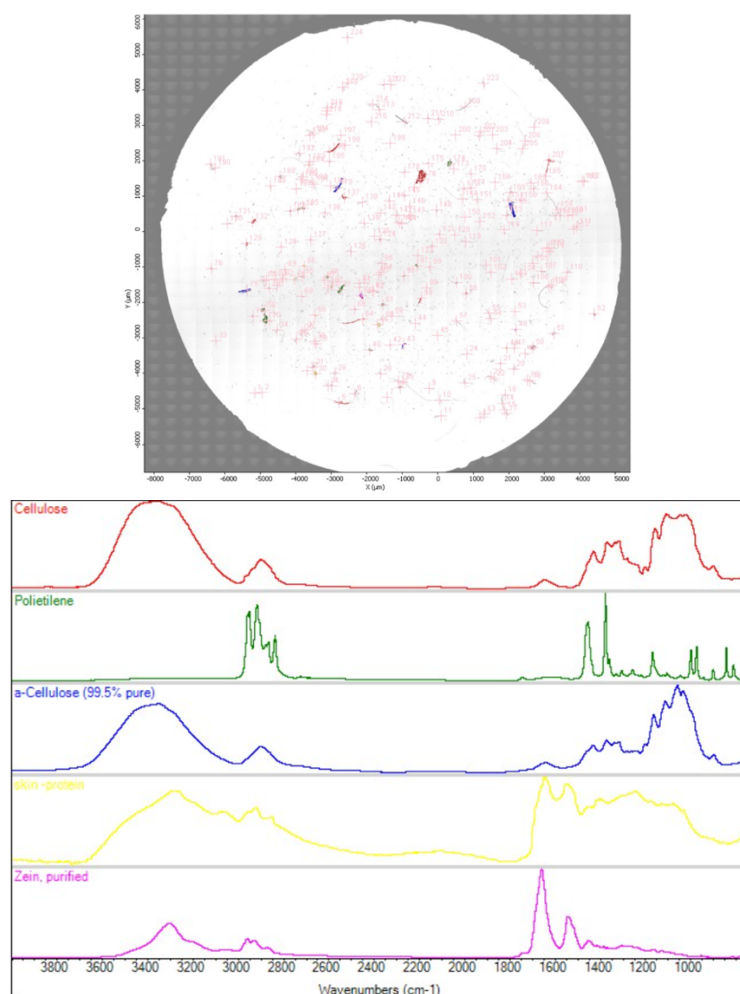


Figura 4.48. Analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al nastro pettinato di lana estratto e trattato con ipoclorito di sodio

Lo stesso procedimento è stato applicato ad un campione di filato di lana con l'obiettivo di valutare il materiale in uno stadio più avanzato della filiera produttiva. Questo confronto consente di analizzare il grado di pulizia del campione in funzione del livello di lavorazione e di identificare eventuali contaminazioni residue associate ai diversi passaggi del processo produttivo.

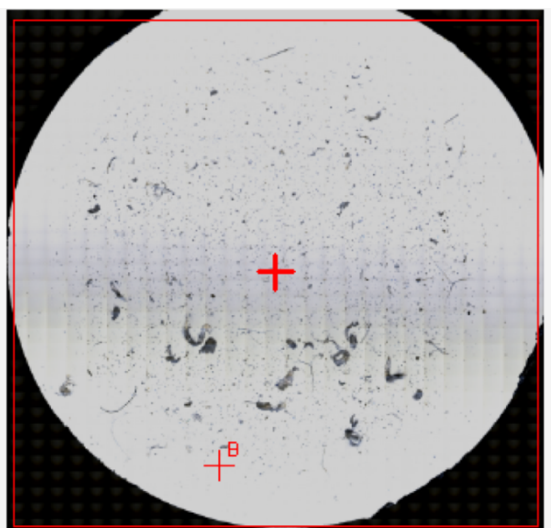


Figura 4.49. Filtro di silicio corrispondente al filato di lana trattato con ipoclorito di sodio

Dall'analisi al μ -FTIR del filtro del filato di lana tratta con ipoclorito di sodio, mostrato in Figura 4.49, sono state identificate contaminazioni quali: polietilene, polipropilene, cellulosa, cotone, politetrafluoroetilene e proteine. Queste vengono riassunte in Tabella 4.10.

Confrontando il campione di lana estratto con il filato di lana si evince che il numero di particelle e/o fibre di natura sintetica sono raddoppiati. Dunque, nonostante la scelta di un prodotto associato ad un più avanzato step della filiera di produzione, la contaminazione di PP, PE e TEFLON non si riduce, anzi tende ad aumentare. Queste tipologie di contaminazioni, però, potrebbero non derivare completamente dalla filiera produttiva del filato ma anche dai materiali utilizzati per lo stoccaggio di esso.

Tabella 4.10. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al filato di lana

Materiale	Quantità	Classificazione	
		Fibre l/d>3	Particelle l/d<3
PE	26	4	22
PP	12	2	10
Zeina	5	0	5
Skin protein	2	0	2

Cellulosa	2	1	1
Totale	47		

Il residuo proteico (7 particelle su 47 identificate) potrebbe essere, anche in questo caso, il risultato di una parziale, ma sufficiente, degradazione della lana.

Tramite un'analisi condotta in modalità manuale, è stata verificata la natura dei residui fibrosi che risultano essere costituiti da cellulosa. In questo modo è stata dimostrata l'assenza di residui riconducibili a fibre di lana validando nuovamente il processo di digestione della lana.

Tabella 4.11. Riassunto delle contaminazioni presenti nei diversi campioni di lana analizzati

Materiale trattato	Contaminazioni					
	Origine proteica		Origine cellulosica		Altro (sintetico)	
	Fibre	Particelle	Fibre	Particelle	Fibre	Particelle
Nastro pettinato di lana	0	2	4	1	0	10
Nastro pettinato di lana pretrattato	0	11	6	5	2	12
Filato di lana	0	7	1	1	6	32

4.6.2.2. Cotone

Il secondo campione sottoposto a trattamento chimico, in questo caso di idrolisi acida, è un filato di cotone tinto viola con titolo 19.3 tex.

Lo spettro FTIR della fibra di cotone, riportato in Figura 4.50, evidenzia la presenza delle principali bande di assorbimento riconducibili alla cellulosa. Il picco intenso a 3330 cm^{-1} è indicativo dei gruppi ossidrilici, presenti nella struttura della cellulosa, della lignina e dell'acqua residua [37]. Il segnale a 2896 cm^{-1} è associato alla vibrazione di stretching dei legami C-H, caratteristici sia della cellulosa che dell'emicellulosa. La banda a 1622 cm^{-1} può essere attribuita all'acqua adsorbita all'interno delle fibre.

La banda a 1428 cm^{-1} è relativa alla flessione simmetrica del gruppo CH_2 nella cellulosa. Le bande osservate a 1360 e 1315 cm^{-1} sono rispettivamente riconducibili alle vibrazioni di bending dei gruppi C-H e C-O, appartenenti agli anelli aromatici dei polisaccaridi cellulosici. Il picco intenso a 1032 cm^{-1} è riferito alle vibrazioni di stretching dei gruppi

CO e OH presenti nella struttura polisaccaridica. Infine, il segnale a 894 cm^{-1} rappresenta un indicatore della presenza di legami β -glicosidici tra le unità monosaccaridiche [37].

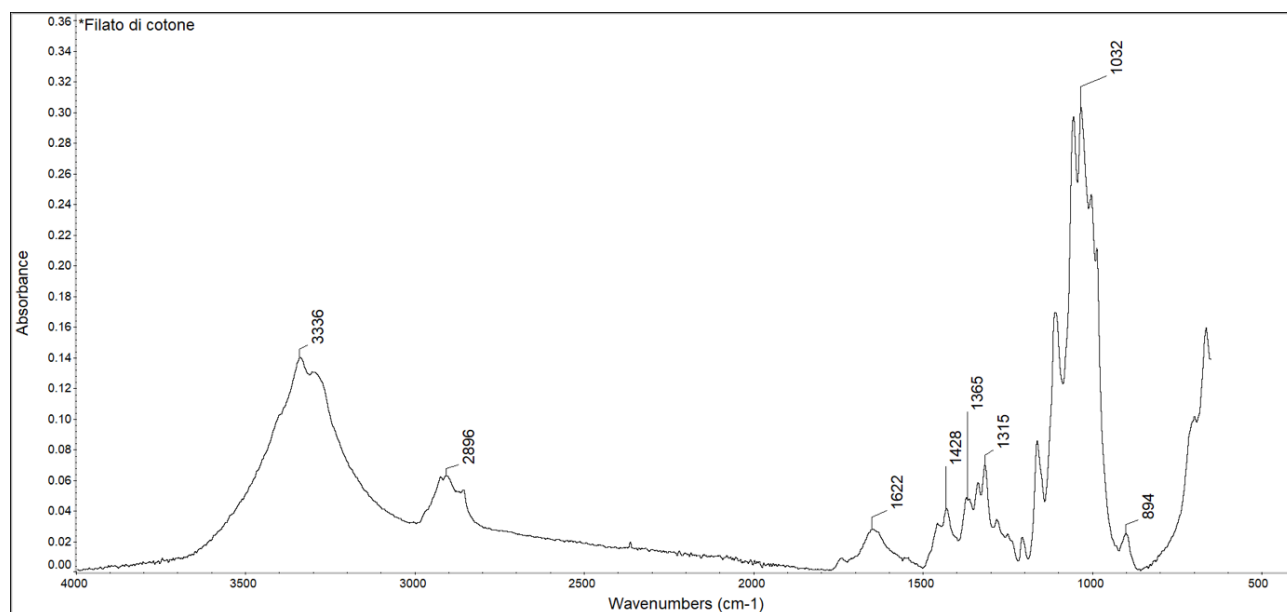


Figura 4.50. Spettro FTIR del filato di cotone

La scelta del filato di cotone è motivata dalla necessità di valutare le potenziali contaminazioni derivanti da esso in quanto rappresenta la fibra naturale maggiormente presente in mista con il poliestere nei tessuti commerciali.

Data la natura del materiale, il taglio al microtomo è stato preceduto dalla realizzazione di una matassa di 200 metri di filo (Figura 4.51), avvolta tramite aspiro meccanico, con lo scopo di garantire l'adeguata compattezza necessaria per un sezionamento al microtomo efficace.



Figura 4.51. Taglio del filato di cotone al microtomo

In questo caso la procedura prevede un trattamento di idrolisi acida in presenza di acido solforico al (75 ± 2) % in massa. In un vial da 50 ml sono stati dunque raccolti 10 mg di cotone di lunghezza micrometrica e 7 ml di acido solforico.

La quantità di materiale è definita dal criterio interno di preparazione degli standard mentre il volume e la concentrazione di acido solforico fanno riferimento al metodo numero 7 della normativa nazionale ed europea la quale indica una procedura standard di eliminazione del cotone quando in mista con poliestere [34].

La norma di riferimento prevede l'utilizzo di 200 ml di acido solforico per ogni grammo di materiale ma, in questo caso, è stato scelto di condurre le analisi con un eccesso di acido solforico.

Essendo stati utilizzati dei vials in vetro con tappo in materiale plastico, è stato collezionato lo spettro di quest'ultimo. Il tappo è costituito da due parti: una parte bianca più rigida in PP ed un disco morbido con un lato liscio e uno opaco. Dall'analisi macro-FTIR del lato opaco (Figura 4.52) è emersa la presenza di picchi perfettamente coerenti con quelli tipicamente associati al politetrafluoroetilene (PTFE) in letteratura. Tra questi i picchi di assorbimento caratteristici dei gruppi CF_2 , osservati a 1151 cm^{-1} e 1209 cm^{-1} , corrispondenti rispettivamente alle modalità di stretching asimmetrico e simmetrico dei legami C-F.

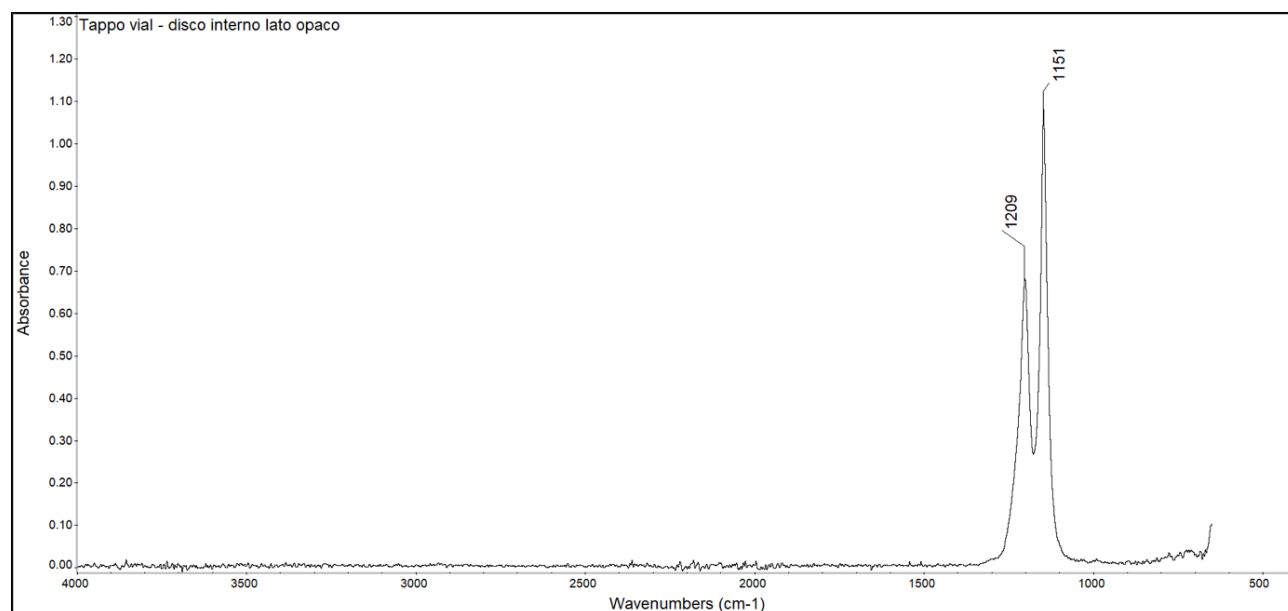


Figura 4.52. Spettro FTIR del lato opaco del disco costituente il tappo del vial

A fronte di ciò ed avendo in precedenza riscontrato tracce di PTFE sui filtri, è stato posizionato un foglio di alluminio tra il tappo e il vial per evitare che l'acido solforico potesse venire a contatto con esso e degradarlo portando a contaminazioni sul filtro.

Una volta preriscaldato un bagno di acqua a 50°C, il vial è stato posizionato in un becher, a sua volta pieno d'acqua, per evitare capovolgimenti del vial nel bagno termostatico. Durante la permanenza di questo nel bagno caldo, per almeno un'ora, è stato attivato il sistema di agitazione a circa 60 rpm per favorire il rimescolamento della soluzione.

Al momento della filtrazione i 7 ml di acido solforico sono stati posti in una beuta da 500 ml dotata di un tappo in vetro. Con molta cautela, la soluzione è stata portata ad un volume di 300 ml con acqua demineralizzata di grado III ed è stata filtrata a step su un filtro di silicio agitandola energeticamente tra un volume di filtrazione e l'altro.

La quantità di acqua è stata scelta in modo da garantire un buon grado di diluizione della soluzione, assicurando al contempo la capacità di trascinare ed eliminare eventuali residui presenti sulle pareti interne della beuta.

Per evitare il proseguimento di fenomeni di degradazione indotti dall'acido solforico, è stata condotta una fase di neutralizzazione dei residui sul filtro mediante trattamento con ammoniaca al 30%. Un millilitro di ammoniaca è stato diluito con 200 ml di acqua demineralizzata di grado III all'interno della beuta da 500 ml ed è stata filtrata a step.

L'analisi μ -FTIR del filtro in Figura 4.53, sia in modalità automatica Wizards sia manuale, non ha evidenziato la presenza di residui riconducibili al cotone; al contrario, sono state rilevate contaminazioni di polietilene e polipropilene come si può notare in Tabella 4.12.

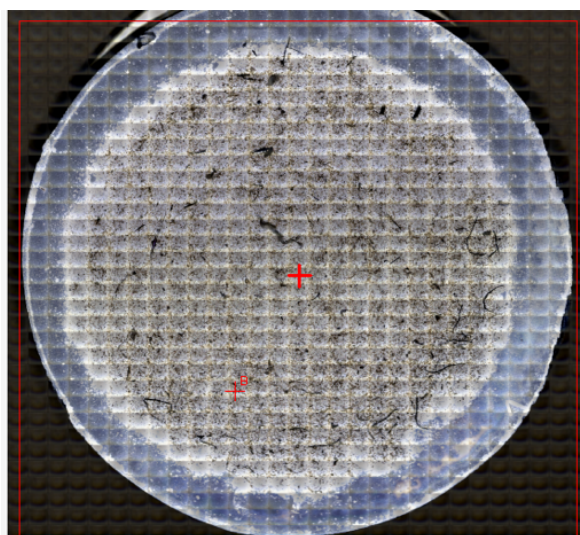


Figura 4.53. Filtro di silicio corrispondente al filato di cotone trattato con acido solforico

Tabella 4.12. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro di silicio corrispondente al filato di cotone

Materiale	Quantità	Classificazione

		Fibre l/d>3	Particelle l/d<3
PE	78	10	68
PP	6	3	3
TEFLON	1	0	1
Totale	85		

È stato ipotizzato che le contaminazioni rilevate, per lo più PE e PP, potessero derivare dai macchinari coinvolti nella filiera di produzione delle fibre di cotone mentre quelle di TEFLON, come rilevato in precedenza, viene attribuito al tappo del vials utilizzato.

Per questo motivo, sono stati analizzati mediante spettroscopia macro-FTIR alcuni rulli appartenenti alla linea di lavorazione (Figura 4.54), al fine di individuare possibili corrispondenze con i materiali polimerici rilevati sui filtri.



Figura 4.54. Rulli appartenenti alla filiera di produzione del filato di cotone

Gli spettri ottenuti, però, non mostrano segnali riconducibili alla presenza di polietilene o polipropilene nei rulli analizzati in quanto costituiti da gomme. Viene segnalato dal software di riconoscimento dello strumento in particolare l'Europrene N. 3330 (Figura 4.55), un copolimero acrilonitrile-butadiene che, infatti, trova applicazione in sistemi di trasporto in macchinari tessili.

Non è inoltre da escludere la possibilità che queste contaminazioni derivino dai materiali utilizzati nello stoccaggio dei filati.

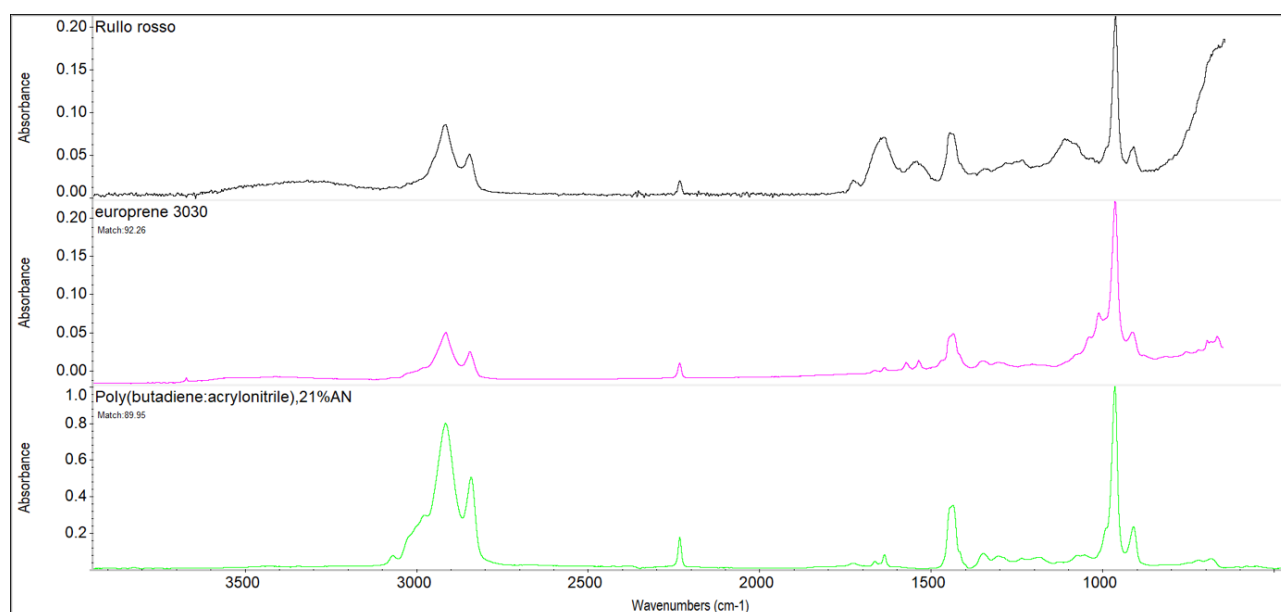


Figura 4.55. Spettro FTIR rappresentativo dei rulli della filiera di produzione del cotone

Il processo produttivo del filato di cotone prevede un trattamento finalizzato al miglioramento delle sue proprietà meccaniche e di lavorabilità, con particolare riferimento all'utilizzo su macchine da maglieria. In tale fase, viene applicato uno strato di paraffina (miscela di idrocarburi solidi), il cui scopo principale è aumentare la scorrevolezza superficiale del filato, riducendo così l'attrito e, di conseguenza, il rischio di rotture o danneggiamenti durante le successive fasi di lavorazione.

Per questo motivo è tuttavia possibile che il software attribuisca erroneamente al polipropilene alcuni residui di paraffina, a causa della sovrapposizione di specifiche bande di assorbimento nella regione infrarossa superiore ai 1000 e ai 2000 cm⁻¹ come mostrato in Figura 4.56.

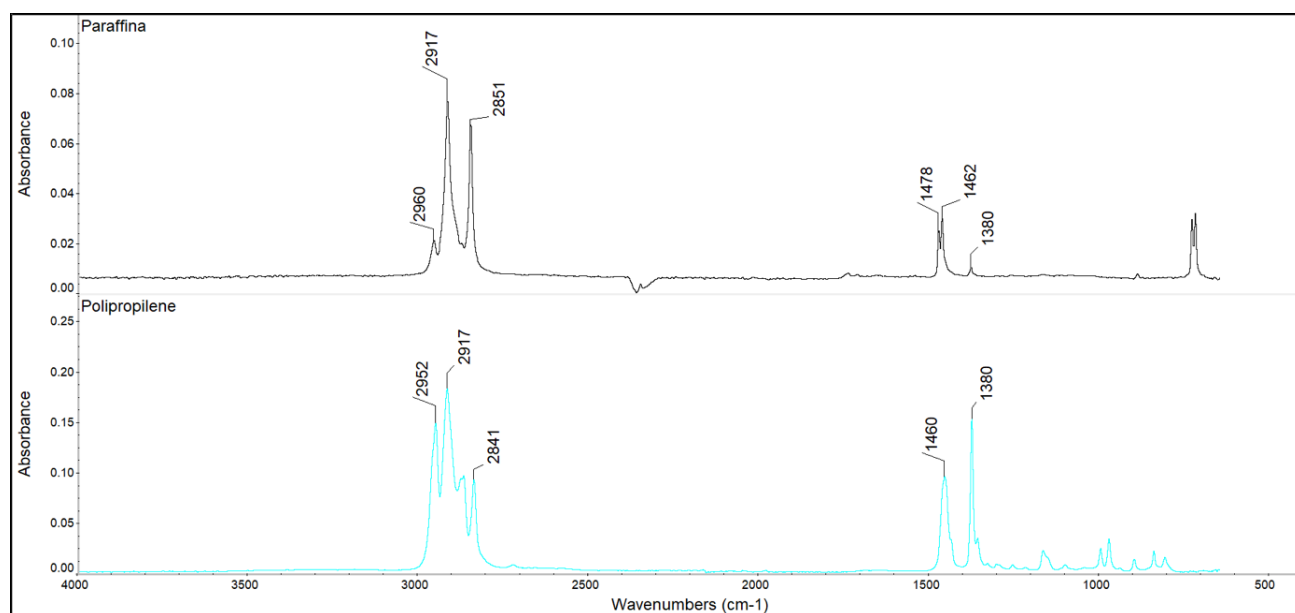


Figura 4.56. Confronto tra gli spettri FTIR di polipropilene e paraffina

I segnali di assorbimento caratteristici del polipropilene, infatti, risultano parzialmente sovrapposti a quelli attribuibili alla paraffina; tale sovrapposizione potrebbe aver generato interferenze nelle analisi spettroscopiche compromettendo l'affidabilità dei risultati e determinando la comparsa di potenziali falsi positivi.

Per verificare se le contaminazioni derivassero, allora, direttamente dal filato di cotone è stato eseguito un pretrattamento come da normativa ISO 1833-1 che prevede in primis l'estrazione Soxhlet con etere di petrolio.

Una matassina da 200 m è stata sottoposta ad estrazione per almeno 6 sifonate (circa un'ora di trattamento) e, come precedentemente eseguito per la lana, la matassina di cotone è stata successivamente immersa in acqua demineralizzata di grado III a temperatura ambiente per almeno un'ora e poi in acqua demineralizzata di grado III a 65 °C per lo stesso intervallo di tempo.

Nel pallone utilizzato per il processo di estrazione sono stati osservati dei residui che, sottoposti ad analisi macro-FTIR, sono risultati essere riconducibili alla paraffina.

Una volta tagliato al microtomo il filato di cotone estratto, con estrema difficoltà a causa della sua compattezza e rigidità, è stato sottoposto al trattamento con acido solforico e la soluzione è stata filtrata secondo gli stessi procedimenti attuati per il caso del filato di cotone tale quale.

Dall'analisi μ -FTIR manuale del filtro in Figura 4.57 si notano residui di cellulosa in forma di fibre. Tali residui fibrosi (Figura 4.58) non risultano quantificabili in quanto, a causa della sporcizia sul filtro, il software non è in grado di effettuare un'identificazione automatica delle fibre.

L'origine di questi residui cellulósici fibrosi potrebbe essere attribuita alla limitata capacità dell'acido di penetrare all'interno della matrice fibrosa del cotone estratto la quale si presenta particolarmente compatta e rigida.

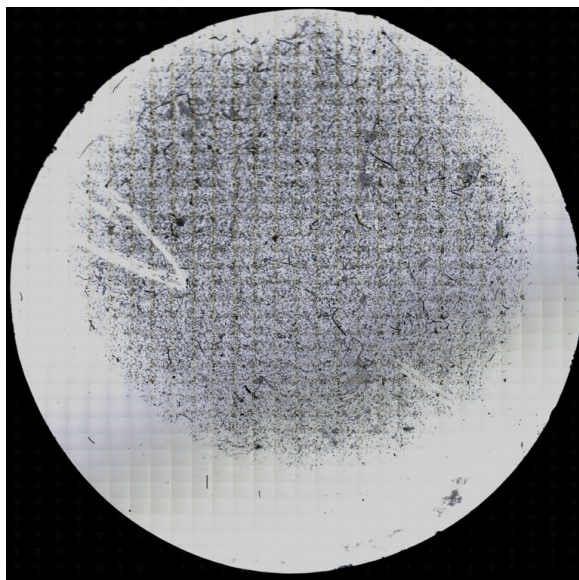


Figura 4.57. Filtro di silicio corrispondente al filato di cotone, dopo il processo di estrazione, trattato con acido solforico

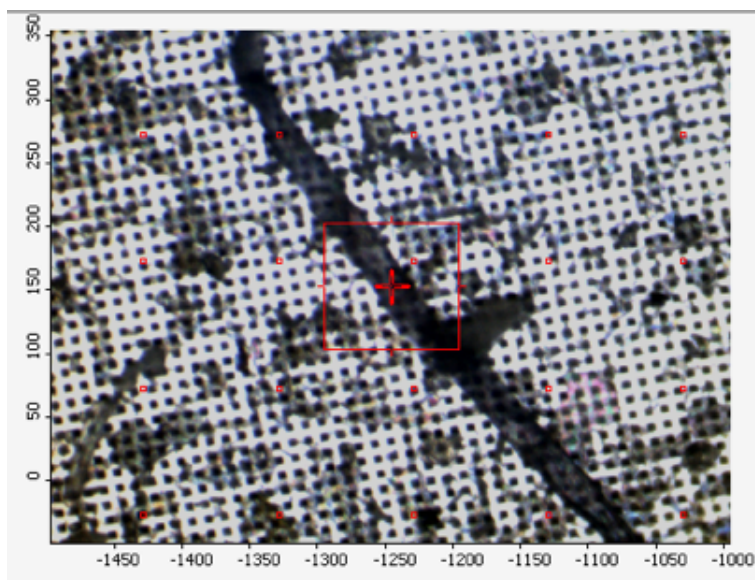


Figura 4.58. Residui di cellulosa in forma fibrosa sul filtro di silicio corrispondente al filato di cotone estratto e trattato con acido solforico

Al fine di valutare se una frammentazione più grossolana del cotone, come mostrato in Figura 4.59, possa facilitare la penetrazione della soluzione acida, promuovendo quindi la completa idrolisi del cotone, è stato preparato un nuovo standard interno.

A tal fine sono stati utilizzati 10 mg di cotone viola precedentemente sottoposto ad estrazione con solvente. Data la rigidità del materiale, riscontrata già in precedenza, il taglio è stato eseguito manualmente mediante forbici e le fibre risultanti avevano lunghezze comprese tra 2 e 3 cm.



Figura 4.59. Nuovo standard del filato di cotone, dopo il processo di estrazione, tagliato in maniera grossolana

Ai 10 mg di cotone sono stati aggiunti 6 ml di acido solforico. Il campione è stato posto in un bagno termostato a 50 °C sotto agitazione meccanica (circa 60 rpm) per almeno un'ora.

Al termine del trattamento, la soluzione è stata diluita con acqua demineralizzata di grado III fino a raggiungere un volume complessivo di 300 ml in una beuta da 500 ml. Questa soluzione è stata poi sottoposta ad una filtrazione a diversi step su un filtro di silicio.

Successivamente, è stata effettuata la neutralizzazione mediante l'aggiunta di 200 ml di acqua demineralizzata di grado III e 1 ml di ammoniaca al 30%. Il filtro è stato poi asciugato in stufa a 60 °C per almeno quattro ore.

Questo è stato analizzato mediante μ -FTIR per verificare l'efficacia dell'idrolisi acida.

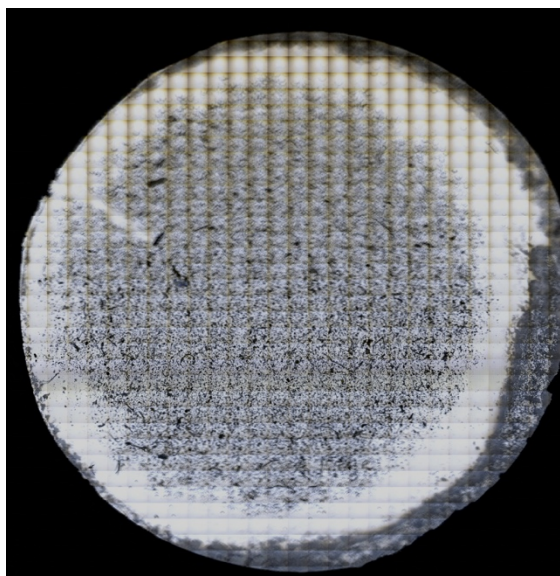


Figura 4.60. Filtro di silicio corrispondente al filato di cotone, dopo il processo di estrazione, tagliato con forbici in maniera grossolana e trattato con acido solforico

Dall'analisi manuale μ -FTIR del filtro in Figura 4.60, sono emersi residui di cellulosa non più in forma fibrosa, verosimilmente riconducibili ad una dissoluzione parziale del cotone causata dalla scarsa penetrazione dell'acido.

Per completare la valutazione, è stata effettuata un'analisi automatica tramite il software Wizards al fine di quantificare i residui cellulosici ancora presenti. I risultati dell'analisi sono riportati in Tabella 4.13.

Tabella 4.13. Risultati dell'analisi automatica Wizards del filtro corrispondente al filato di cotone, dopo il processo di estrazione, tagliato in maniera grossolana

Materiale	Quantità	Classificazione	
		Fibre l/d>3	Particelle l/d<3
PP	4	0	4
Cellulosa	4	0	4
PE	1	1	0
Zeina	1	0	1
Totale	11		

Dall'analisi del filtro in Figura 4.60 è emersa la presenza di aloni di color scuro. È stato ipotizzato che questi potessero essere residui carboniosi dovuti ad una reazione avvenuta tra l'acido solforico, utilizzato per degradare il cotone, e l'etanolo, utilizzato per la pulizia della vetreria, venuti in contatto al momento della filtrazione.

L'acido solforico, a concentrazioni elevate (superiori al 90%) e a temperature elevate (circa 140°C), agisce come un potente agente disidratante. Quando entra in contatto con composti organici come l'etanolo, è in grado di estrarre molecole d'acqua dai gruppi -OH e -CH, favorendo la formazione di doppi legami. Tuttavia, le condizioni utilizzate in laboratorio non corrispondono a tali parametri. Pertanto, si ipotizza che gli aloni osservati sui filtri possano derivare dalla reazione tra l'acido solforico e le impurità organiche presenti nel filtro di silicio, che, reagendo, potrebbero generare residui carboniosi [40]. Questo giustificerebbe la presenza di tali residui in maniera casuale e solamente in alcuni filtri.

Per i motivi sopra esposti emerge preferibile evitare l'utilizzo di estrazioni Soxhlet su filato di cotone se non strettamente necessarie alla valutazione qualitativa e quantitativa degli estratti.

4.6.3. Pretrattamenti su capi tessuti finiti

A seguito dei risultati anomali ottenuti nell'analisi del rilascio di microplastiche fibrose (MPf) secondo la norma UNI EN ISO 4484-1, rilevati nei campioni tessili commerciali, si è reso necessario sottoporli a specifici trattamenti di pulizia.

Tali trattamenti sono stati finalizzati alla rimozione dei finissaggi superficiali in eccesso, potenziali interferenti nella misurazione, al fine di isolare e quantificare gravimetricamente il rilascio effettivo di sole microplastiche fibrose generate dal materiale tessile stesso.

I campioni, rappresentativi di T-shirt e felpa, sono stati quindi sottoposti alle seguenti procedure di pretrattamento:

1. Pretrattamento secondo la norma ISO 1833-1 [34];
2. Processo di scouring [23];
3. Estrazione doppia in etere di petrolio ed alcol etilico in conformità con la norma IWTO DTM 61-2001 [38];
4. Estrazione in DCM secondo la norma IWTO 10-2003 [39].

Il primo pretrattamento è stato eseguito in conformità con quanto riportato nella normativa di riferimento ISO 1833-1, che prevede un'estrazione Soxhlet di un'ora in etere di petrolio, seguita da un'immersione del campione in acqua demineralizzata di grado III per un'ora, e infine da un ulteriore trattamento in acqua calda a 60 °C per lo stesso intervallo di tempo. L'utilizzo dell'etere di petrolio è finalizzato alla rimozione selettiva di finissaggi siliconici presenti sulla superficie del tessuto.

Il secondo trattamento si basa su una procedura di scouring, comunemente adottata nelle fasi preliminari dei processi tintoriali, con l'obiettivo di ottenere un substrato tessile pronto a tingere, migliorando l'uniformità e l'efficienza del processo stesso.

Il terzo trattamento consiste in una doppia estrazione sequenziale Soxhlet: la prima fase prevede un'estrazione di quattro ore in etere di petrolio, seguita da una seconda estrazione, anch'essa di quattro ore, in etanolo.

L'ultimo trattamento, a cui è stato sottoposto solo il campione di T-shirt, è un'estrazione Soxhlet di quattro ore in diclorometano (DCM), solvente adatto alla rimozione di residui oligomerici.

Capitolo 5. Risultati e discussione

5.1. Studio del rilascio di materiale da parte dei campioni commerciali

Come primo passo è stato condotto uno studio sui rilasci di materiale da parte dei campioni commerciali analizzati utilizzando la procedura di analisi della norma UNI EN ISO 4484-1 ottimizzata. La prova è stata dunque condotta su tre repliche per ciascun campione ed i filtri utilizzati sono quelli in fibre di vetro con diametro 47 mm.

Da questa analisi è emerso un abbondante rilascio di materiale dai campioni di T-shirt e felpa.

In Tabella 5.1 vengono riportati i valori di rilascio corrispondenti ai quattro campioni. Questi risultati si dimostrano in contrasto con quanto atteso poiché, essendo la T-shirt costituita da un filo continuo in poliestere in confronto alla felpa garzata internamente, si prevedeva un rilascio inferiore della T-shirt rispetto alla felpa [18].

Tabella 5.1. Analisi gravimetrica secondo la UNI EN ISO 4484-1 eseguita su filtri in fibre di vetro, tre repliche per ciascun campione non trattato

	Rilascio di materiale (mg/kg)							
	T-shirt		Felpa		Camicia		Pantalone	
	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio
Test 1	688.1	144.0	313.6	107.5	0.0	0.0	179.8	69.2
Test 2	716.0	179.0	262.9	90.7	33.0	0.0	81.8	27.3
Test 3	742.6	226.0	251.4	98.8	82.4	33.0	225.2	53.0
Media	715.51 ± 27.2	183.0 ± 41.1	276.0 ± 33.1	99.0 ± 8.4	38.5 ± 41.5	11.0 ± 19.0	162.3 ± 73.3	49.8 ± 21.1
CV %	3	22	12	9	108	173	45	42

Al fine di valutare se fossero significative le differenze di perdita di massa tra il primo ed il terzo lavaggio dei quattro campioni, è stato eseguito un test statistico "T-test".

Nel caso dei campioni di T-shirt e felpa il p -value ottenuto è inferiore a 0.05 di conseguenza si dimostrano statisticamente significative le differenze di rilascio tra il primo e il terzo lavaggio. Per quanto riguarda i restanti campioni, invece, il p -value indica che non sono statisticamente significative le differenze tra i valori di rilascio tra il primo ed il terzo lavaggio.

In Figura 5.1 viene riportato il box plot relativi ai confronti tra i quattro campioni commerciali.

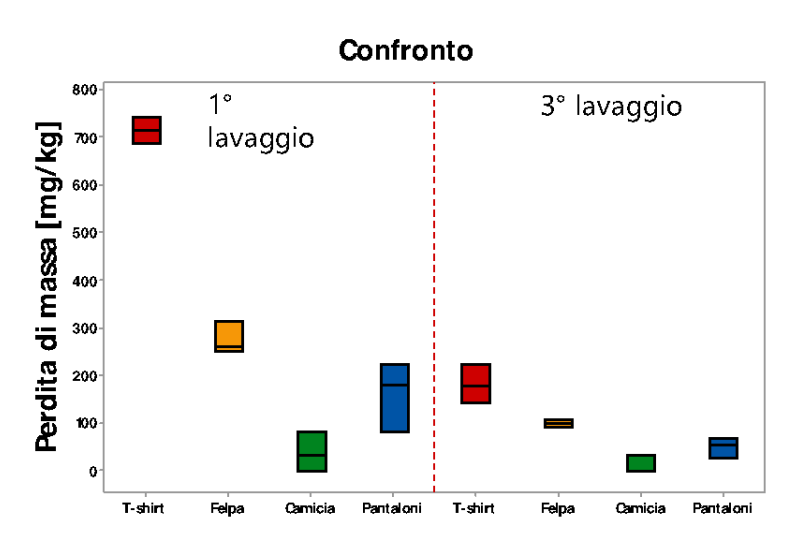


Figura 5.1. Box blot di confronto dei rilasci di materiale da parte dei quattro campioni commerciali

L'analisi della varianza (ANOVA) a una via, seguita dal test post-hoc di Tukey, ha evidenziato la presenza di differenze statisticamente significative tra i quattro campioni analizzati. La T-shirt ha mostrato differenze significative rispetto agli altri campioni sia dopo il primo sia dopo il terzo ciclo di lavaggio, mentre tra felpa, camicia e pantaloni non sono state riscontrate differenze statisticamente significative in entrambi i casi (Figura 5.2 e Figura 5.3).

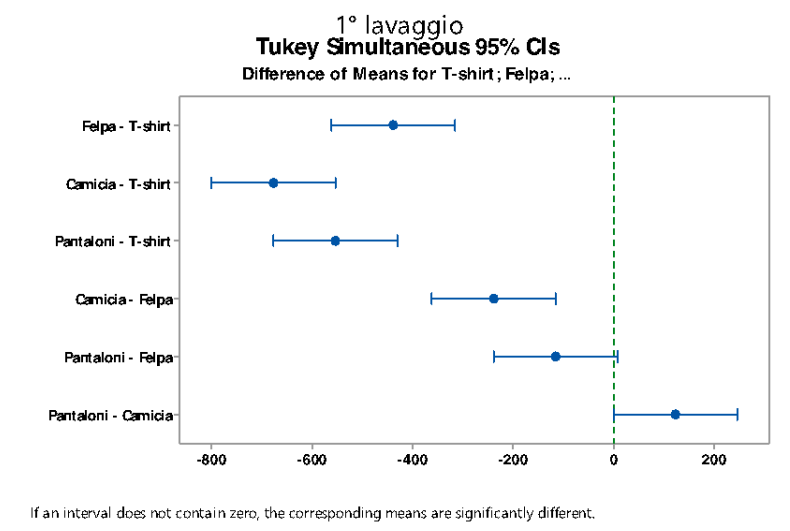


Figura 5.2. Test di Tukey sui rilasci di materiale da parte dei quattro campioni commerciali al primo lavaggio

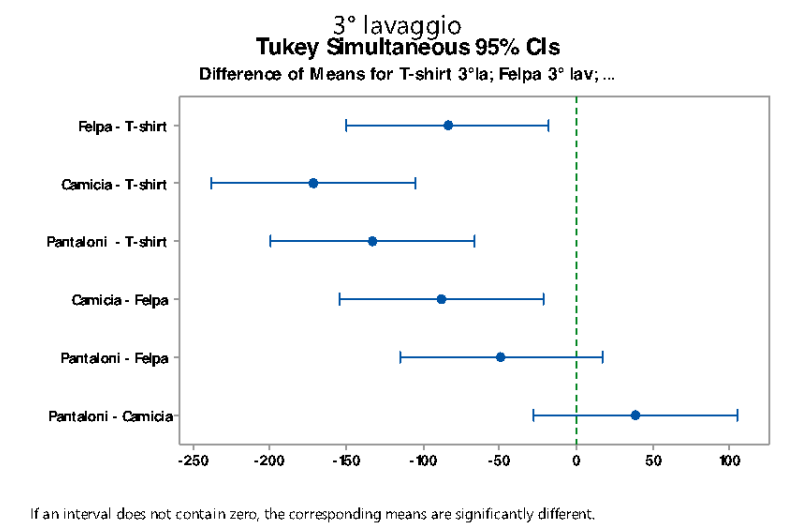


Figura 5.3. Test di Tukey sui rilasci di materiale da parte dei quattro campioni commerciali al terzo lavaggio

5.1.1. Applicazione delle norme UNI EN ISO 4484-1 e UNI ISO 4484-2 su campioni di T-shirt e felpa

5.1.1.1. Campioni tal quali

A seguito dell'analisi comparativa dei risultati ottenuti dalle prove di rilascio, l'attenzione è stata indirizzata sui campioni di T-shirt e felpa in quanto associati ai più elevati livelli di rilascio di materiale. La selezione di questi due campioni è inoltre giustificata dalla loro rappresentatività di condizioni sperimentali differenti: la T-shirt si caratterizza per la

presenza significativa di trattamenti di finissaggio superficiale, potenzialmente responsabili del rilascio osservato, mentre la felpa costituisce un esempio di rilascio intrinsecamente elevato, verosimilmente attribuibile alla sua struttura tessile.

I campioni di T-shirt e felpa sono dunque stati sottoposti ai diversi trattamenti preparatori di pulizia (Paragrafo 4.6.3) e successivamente alle prove di lavaggio simulate al Gyrowash come da normative UNI EN ISO 4484-1 e UNI ISO 4484-2.

Con l'intenzione di eseguire parallelamente una prova qualitativa ed una gravimetrica, pur non sia sempre stato possibile filtrare l'intero volume delle acque di lavaggio soprattutto nel caso del campione di felpa a causa dell'intasamento dei filtri, è stato comunque calcolato il rilascio dei campioni riferendo il valore di rilascio di materiale in milligrammi al peso iniziale del campione di tessuto espresso in chilogrammi.

Al fine di rendere confrontabili i risultati, nei casi in cui non è stato possibile filtrare l'intero volume delle acque di lavaggio, è stata effettuata una proporzione riportando il rilascio di materiale ai 360 ml, considerando l'aliquota filtrata rappresentativa dell'intero volume.

Essendo, dunque, a conoscenza dei valori di rilascio ottenuti in precedenza dalle prove gravimetriche su filtri in fibre di vetro, per la procedura di filtrazione su filtri di silicio prevista dalla norma UNI ISO 4484-2 sono stati predisposti al massimo tre di questi per le acque di ciascun campione, un compromesso tra costi e agevolazioni nelle successive fasi di analisi qualitative al μ -FTIR.

Dalla filtrazione delle acque corrispondenti ai campioni non trattati sono stati ottenuti filtri di non semplice analisi spettroscopica a causa dell'elevata quantità di materiale presente su di essi (Figura 5.4).

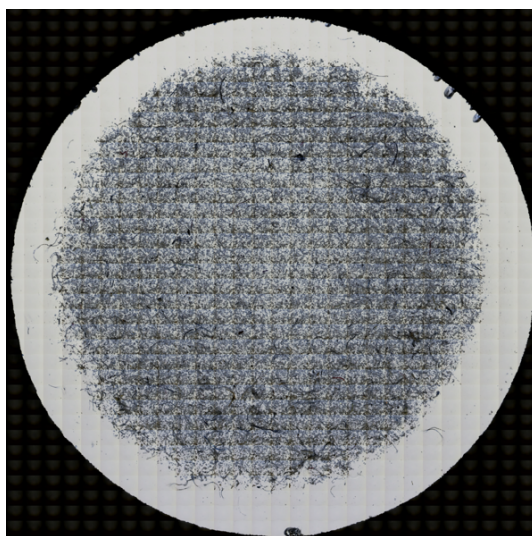


Figura 5.4. Filtro di silicio corrispondente ad una frazione (circa 100 ml) di acque del primo lavaggio della T-shirt non trattata



Figura 5.5. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt non trattata al 1° (100 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (100 ml) (a destra) caratterizzati da un film bianco superficiale

In fase di analisi al μ -FTIR nel caso della T-shirt tale quale, per gestire l'eccessivo quantitativo di materiale, non solo microplastiche ma anche la presenza di un film continuo (Figura 5.5) di oligomeri di poliestere (Figura 5.7), è stato variato uno dei principali parametri di acquisizione delle immagini ovvero la luminosità, di conseguenza il contrasto, dal 60% al 90% (Figura 5.6).

Questo accorgimento ha reso possibile la riduzione del rumore di fondo, che si presentava come una macchia di color nero, permettendo un ampliamento della scala dei grigi e dunque di evidenziare le particelle/fibre d'interesse.

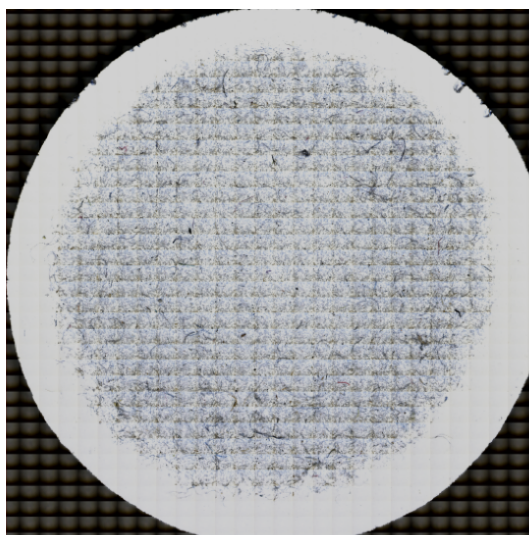


Figura 5.6. Filtro di silicio in Figura 5.4 variando i parametri di acquisizione al μ -FTIR (90 % di luminosità)

Il contributo degli oligomeri di poliestere nello spettro FTIR (Figura 5.7) è attribuibile alla presenza della banda degli stretching simmetrici dei legami C-H intorno a 2900 cm^{-1} oltre

che alle bande caratteristiche del poliestere quali il picco a circa 1700 cm^{-1} dello stretching $\text{C}=\text{O}$, la banda intorno a 1500 cm^{-1} legata alle vibrazioni dello scheletro aromatico tramite gli stretching dei doppi legami $\text{C}=\text{C}$ ed il picco intorno a 1200 cm^{-1} dei gruppi tereftalati ($\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{-COO}$).

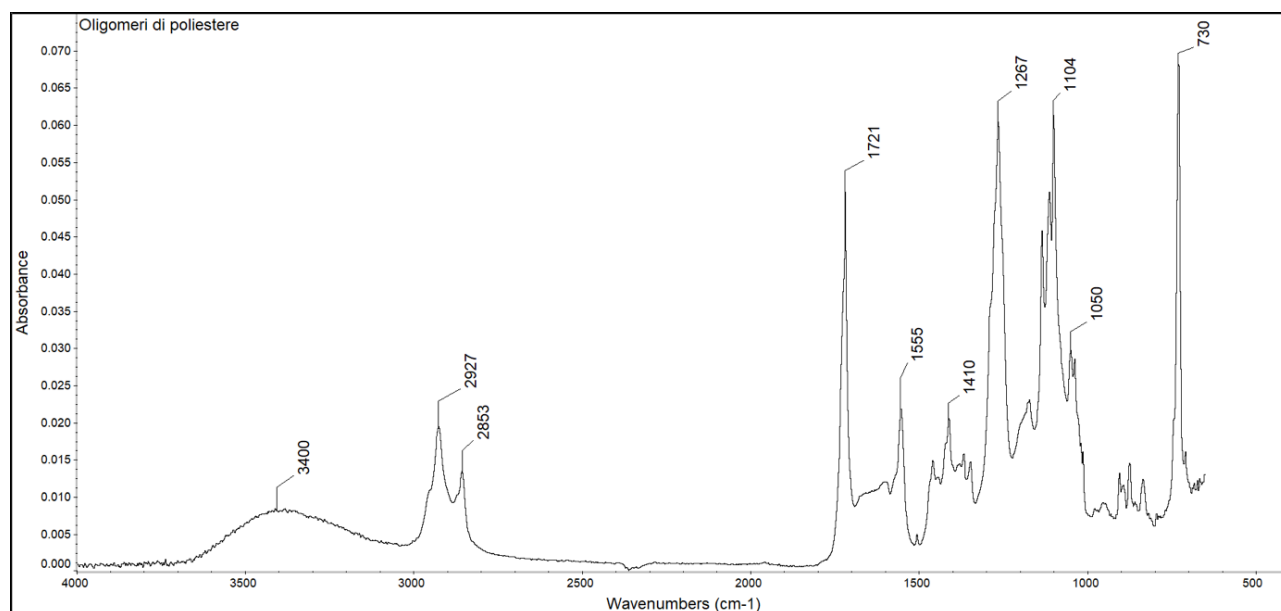


Figura 5.7. Spettro FTIR degli oligomeri di poliestere riscontrati sul filtro in Figura 5.5

La presenza di questo strato oligomerico sul filtro potrebbe essere indice di un poliestere di bassa qualità in cui il processo di polimerizzazione dei monomeri è caratterizzato da una bassa resa.

È stata esclusa la provenienza degli oligomeri da un processo degradativo del poliestere in quanto il capo non ha avuto vita utile, di conseguenza non è stato sottoposto significativamente a fonti di degradazione, come potrebbe essere la radiazione UV.

La qualità della materia prima sintetica si presume, infatti, di particolare importanza in quanto minore è la qualità del filato sintetico più alta è la probabilità di rilascio di MPf primarie oltre che di particelle submicrometriche, potenzialmente più pericolose, ovvero gli oligomeri.

Dai lavaggi della felpa tale quale è apparsa una schiuma di color bianco nelle acque (Figura 5.8) che poteva sembrare indice della presenza di trattamenti superficiali sul tessuto.



Figura 5.8. Schiuma bianca presente nelle acque di lavaggio della felpa non trattata

Dall'analisi al μ -FTIR, però, i filtri si sono dimostrati di difficile analisi non a causa della presenza di un gran quantitativo di materiale estraneo, bensì a causa dell'elevato rilascio di MPf effettive da parte del campione (Figura 5.9).

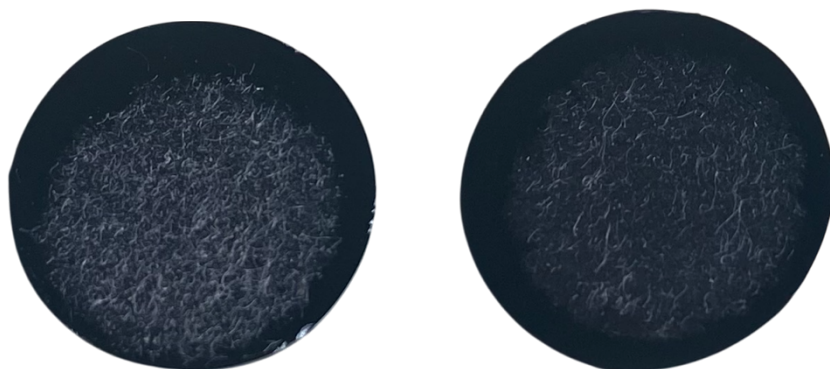


Figura 5.9. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa non trattata al 1° (a sinistra) e al 3° lavaggio (a destra)

Come mostrato in Figura 5.10 vi è un'abbondante sovrapposizione di MPf che non permette di ottenere un risultato analiticamente chiaro al μ -FTIR in condizioni di lavoro automatizzate.

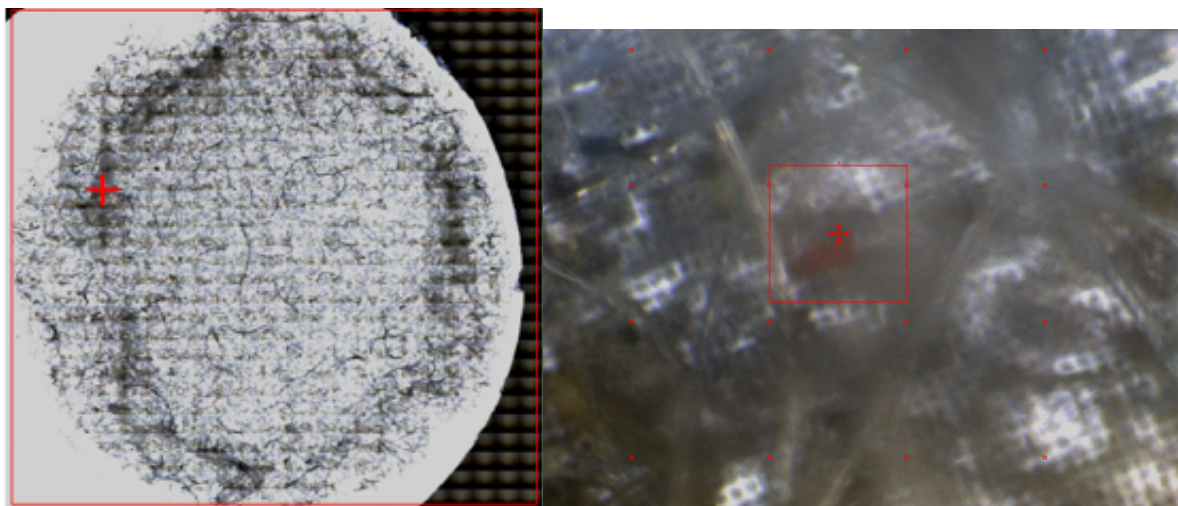


Figura 5.10. Filtro di silicio corrispondente ad una frazione (circa 50 ml) di acque del primo lavaggio della felpa non trattata

Oltre all'ostacolo dovuto alla grande quantità presente nell'area di filtrazione vi è la problematica delle contaminazioni, per lo più di cellulosa e proteine, che impediscono una corretta analisi qualitativa.

Nei filtri relativi al terzo lavaggio, la contaminazione di origine proteica, infatti, è risultata sempre più marcata verosimilmente a causa della progressiva diminuzione del rilascio di microplastiche da parte dei campioni con l'aumentare del numero di lavaggi. Un altro fattore responsabile dell'aumento di contaminazione proteica potrebbero i maneggiamenti del tessuto da parte dell'operatore tra le varie prove di lavaggio.

Al fine di ovviare a queste problematiche i campioni di T-shirt e felpa sono stati sottoposti ai trattamenti precedentemente esposti nel Paragrafo 4.6.3 con l'obiettivo di mitigare gli ostacoli riscontrati durante le analisi spettroscopiche dei filtri e soprattutto al fine di uniformare i campioni prima di effettuare le prove di rilascio.

5.1.1.2. Campioni sottoposti a pretrattamenti

5.1.1.2.1. T-shirt

A seguito dei risultati anomali ottenuti nell'analisi del rilascio di materiale dai campioni tessili commerciali secondo la norma UNI EN ISO 4484-1, si è reso necessario sottoporli a specifici trattamenti di pulizia al fine di porre sullo stesso livello i campioni eliminando il contributo della loro storia.

Il primo a cui è stato sottoposto il campione di T-shirt è stato il pretrattamento previsto dalla norma ISO 1833-1 [34].

La normativa indica di sottoporre il campione ad un'ora di estrazione Soxhlet in etere di petrolio, seguita da un'immersione di un'ora in acqua fredda ed un'altra in acqua calda a 65°C per lo stesso intervallo di tempo.

I residui di estrazione contenuti nel pallone sono stati analizzati al macro-FTIR ed è emersa la presenza di residui siliconici che si ipotizzano attribuibili al finissaggio superficiale del capo. Lo spettro deconvoluto mostra, infatti, i picchi principali di un silicone: la banda intorno a 1260 cm^{-1} è imputabile alla deformazione simmetrica dei gruppi dimetilici e trimetilici. Nell'intervallo tra 1000 e 1100 cm^{-1} si osserva una doppia banda associata alle vibrazioni di stretching dei legami Si-O-Si, mentre in prossimità degli 800 cm^{-1} sono rilevabili le vibrazioni di rocking dei gruppi CH_3 e di stretching dei legami Si-C [43].

Il contributo degli oligomeri di poliestere è attribuibile alla presenza della banda degli stretching simmetrici dei legami C-H intorno a 2900 cm^{-1} oltre che alle bande caratteristiche del poliestere quali il picco a circa 1700 cm^{-1} dello stretching C=O, la banda intorno a 1500 cm^{-1} legata alle vibrazioni dello scheletro aromatico tramite gli stretching dei doppi legami C=C ed il picco intorno a 1200 cm^{-1} dei gruppi tereftalati ($\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO}$) [44].

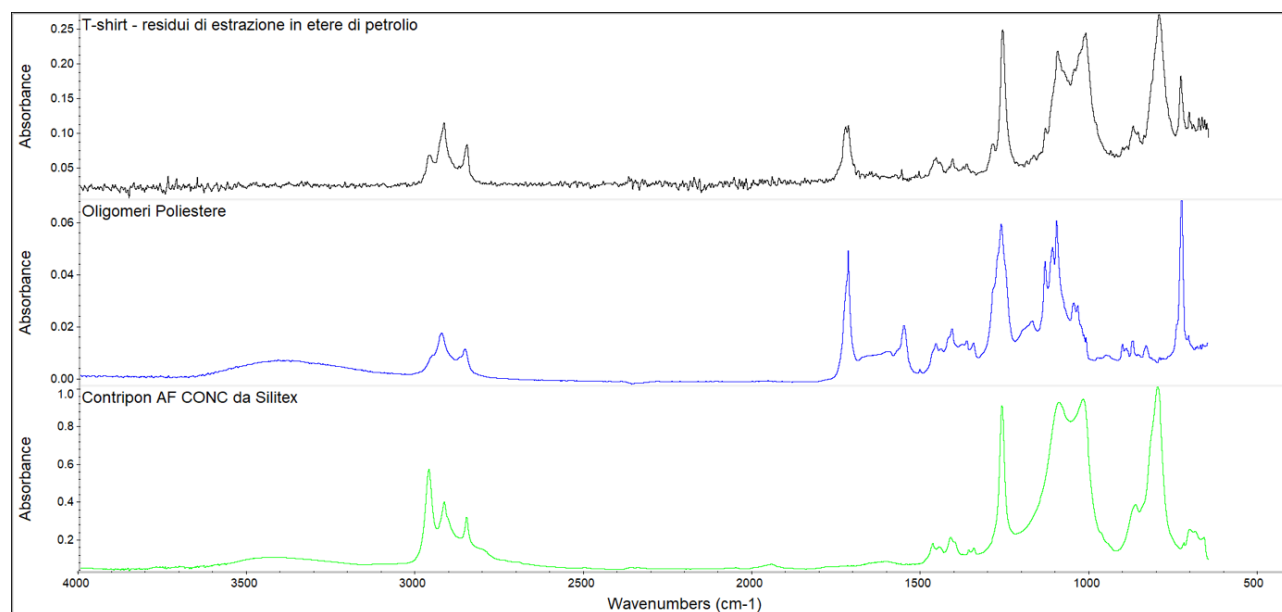


Figura 5.11. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt in etere di petrolio scomposto in due componenti

Dopo il processo di lavaggio, la filtrazione delle acque del primo ciclo della T-shirt sottoposta al pretrattamento è risultata piuttosto lenta a causa della presenza di un film biancastro ancora più consistente rispetto al caso del tessuto non trattato. L'entità di questo strato va diminuendo con il procedere dei lavaggi (Figura 5.12) ma, il fatto che il

pretrattamento abbia amplificato la sua presenza non rende questa tipologia di procedura una miglioria per le condizioni di analisi del filtro di questo determinato campione.

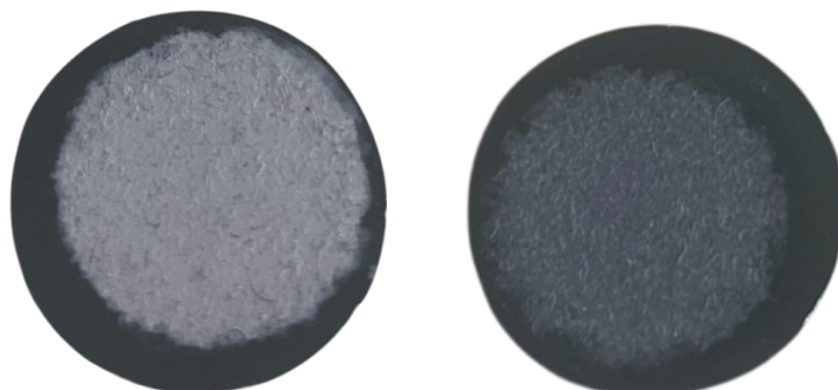


Figura 5.12. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt sottoposta a pretrattamento al 1° (a sinistra) e al 3° lavaggio (a destra)

Indagando sulla natura del film biancastro ricoprente il filtro (Figura 5.13) tramite analisi μ -FTIR è stato possibile collezionare uno spettro che, se elaborato tramite il software OMNIC Specta, ha evidenziato il contributo oligomerico come nel caso del campione tale e quale di T-shirt. Sempre con l'utilizzo di questo software è stato possibile identificare il contributo proteico attribuibile alla banda intorno a 3200 cm^{-1} dello stretching dei gruppi NH della catena proteica (Figura 5.14).

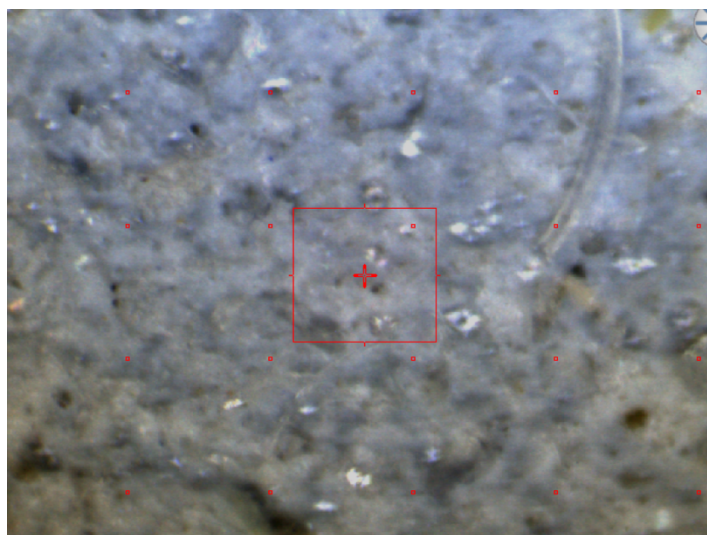


Figura 5.13. Zoom del film oligomerico in Figura 5.12

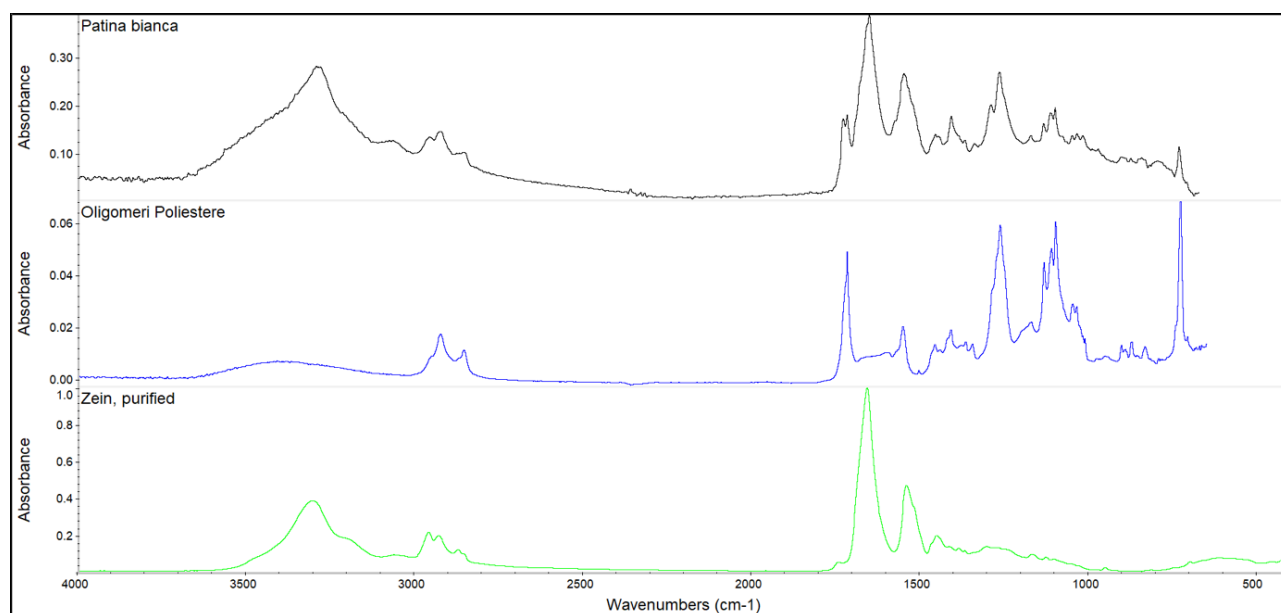


Figura 5.14. Spettro FTIR del film bianco presente sul filtro in Figura 5.13 scomposto in due componenti

Al fine di visualizzare il contributo degli oligomeri sulle fibre del campione di T-shirt sono state registrate delle micrografie SEM ad elevati ingrandimenti al fine di renderli visibili in quanto submicrometrici (Figura 5.15).

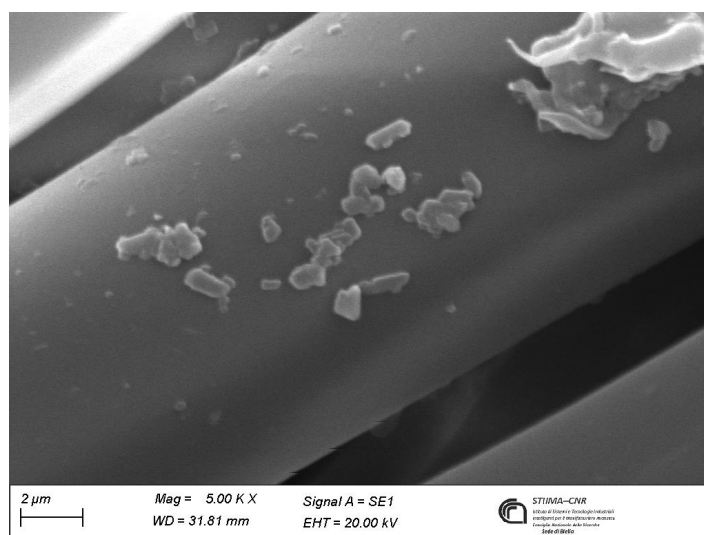


Figura 5.15. Possibili oligomeri presenti sulle fibre di poliestere del campione di T-shirt non trattata

Per quanto riguarda la seconda tipologia di trattamento, ovvero il processo di scouring, è un genere di pulizia che permette di rimuovere per lo più gli additivi di processo adoperati in fase di filatura e/o tessitura.

Sulla scheda tecnica del prodotto viene indicato l'utilizzo della soluzione di scouring (Paragrafo 4.3.10) con un rapporto bagno 1:20 per 20 minuti a 60°C sotto agitazione [23]. Terminato il processo i campioni sono stati risciacquati sotto acqua calda corrente e posti ad asciugare in stufa a 50°C.

Tali campioni sono successivamente stati sottoposti alle simulazioni di lavaggio secondo la norma UNI ISO 4484-2 da cui è stato possibile ottenere informazioni qualitative e quantitative sulle MPf.

Un'osservazione visiva preliminare dei filtri ha evidenziato una riduzione dell'intensità del film biancastro (Figura 5.16) rispetto a quello presente nei filtri corrispondenti alla T-shirt sottoposta a pretrattamento (Figura 5.12), rendendo presumibilmente più semplice l'analisi spettroscopica.

Inoltre, l'entità dello strato opaco risulta progressivamente attenuata con l'aumentare del numero di cicli di lavaggio come apprezzabile in Figura 5.16.



Figura 5.16. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt sottoposta al processo di scouring al 1° (125 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (125 ml) (a destra)

Grazie alla qualità del filtro ottenuto, in questo caso è stato possibile rielaborare i dati restituiti dall'analisi automatica Wizards al fine di quantificare indicativamente i materiali presenti sul filtro.

I risultati riportati in Tabella 5.2, espressi in termini percentuali, evidenziano una marcata riduzione del rilascio di poliestere da parte del materiale al crescere del numero di lavaggi. Parallelamente, si osserva un incremento della frazione proteica, verosimilmente attribuibile alle fasi di manipolazione del campione, in particolare alla spremitura dei tessuti eseguita tra le diverse prove. Le contaminazioni di origine cellulosica e sintetica non riconducibili al poliestere risultano complessivamente contenute e mostrano una tendenza alla diminuzione con il progredire dei cicli di lavaggio.

Tabella 5.2. Risultati ottenuti dalla rielaborazione dei dati restituiti dall'analisi automatica Wizards (conteggio e identificazione chimica) effettuata sui filtri corrispondenti alla T-shirt sottoposta a scouring

	PET		Cellulosa		Proteine		Altro sintetico	
	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio
T-shirt con scouring	30 %	1 %	31 %	17 %	32 %	79 %	7 %	3 %

Nel caso, invece, del trattamento che prevede una doppia estrazione, la prima in etere di petrolio e la seconda in etanolo, si nota una situazione di qualità dei filtri intermedia (Figura 5.17) rispetto a quella dei filtri corrispondenti ai campioni pretrattati e quelli sottoposti a scouring.



Figura 5.17. Filtri di silicio corrispondenti alla T-shirt sottoposta al processo di doppia estrazione al 1° (125 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (125 ml) (a destra)

Nonostante l'ottenimento di una riduzione dell'entità del film superficiale, il filtro non risulta di semplice analisi spettroscopica a causa del quantitativo di materiale, per lo più non fibroso, presente su di esso.

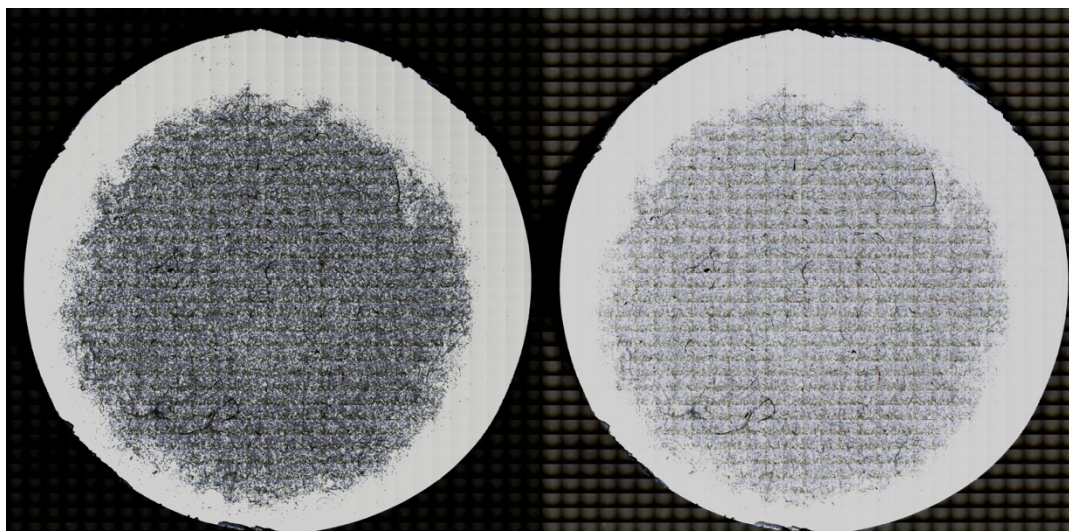


Figura 5.18. Filtro corrispondente al campione di T-shirt sottoposto a doppia estrazione al 1° lavaggio (125 ml) variando i parametri di acquisizione di immagine

Variando come parametro di acquisizione di immagine la luminosità è stato possibile, anche in questo caso, evidenziare il materiale di origine fibrosa che viene identificato come cellulosa (Figura 5.18).

Per quest'ultimo trattamento è stato effettuato inoltre un controllo gravimetrico degli estratti tramite pesata a secco dei palloni di raccolta. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.3 ed esprimono in percentuale la quantità di materiale estratto.

Tabella 5.3. Risultati del doppio processo di estrazione del campione di T-shirt

T-shirt (5.9197 g)		
	Estrazione in etere di petrolio	Estrazione in etanolo
Peso secco iniziale del pallone (g)	105.7525	100.5192
Peso secco finale del pallone (g)	105.7580	100.5576
Quantità estratta (g)	0.0055	0.0384
% Estratto	0.0929	0.6487

Dall'analisi mediante macro-FTIR dei residui di estrazione è emerso che nella prima fase di estrazione i principali composti rimossi sono risultati essere i siliconi, oltre ad una quota di oligomeri (Figura 5.19). Durante la seconda fase, condotta in etanolo, si osserva invece una prevalente rimozione di oligomeri di poliestere, fenomeno attribuibile alla maggiore solubilità di tali specie in alcol (Figura 5.20) [40].

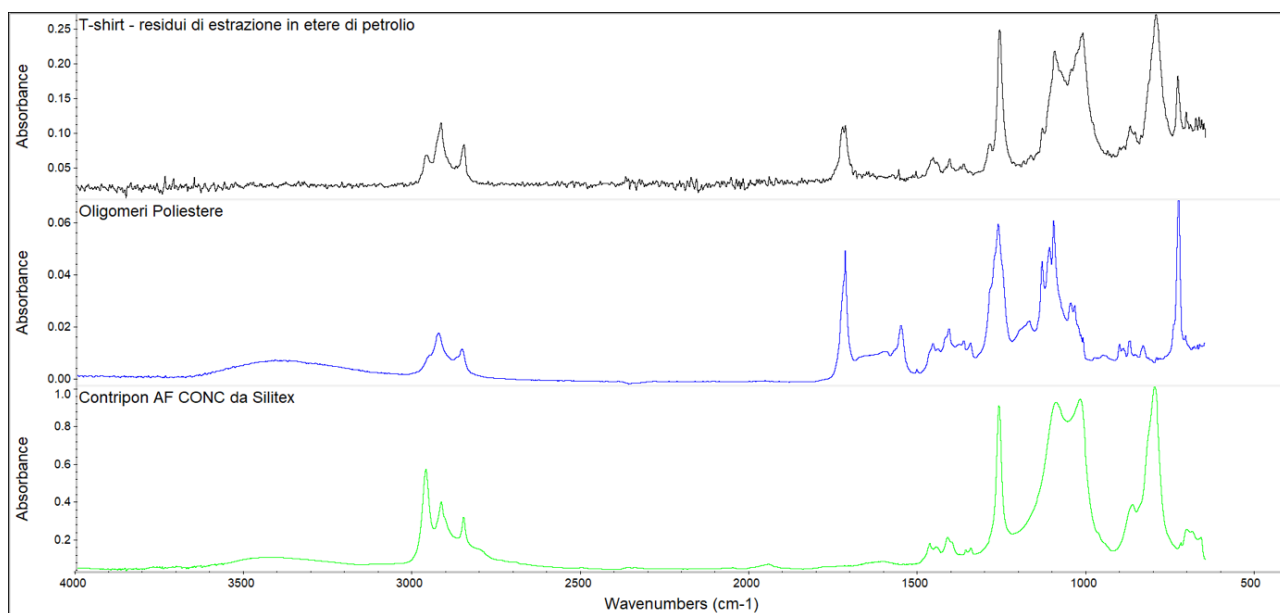


Figura 5.19. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt in etere di petrolio scomposto in due componenti

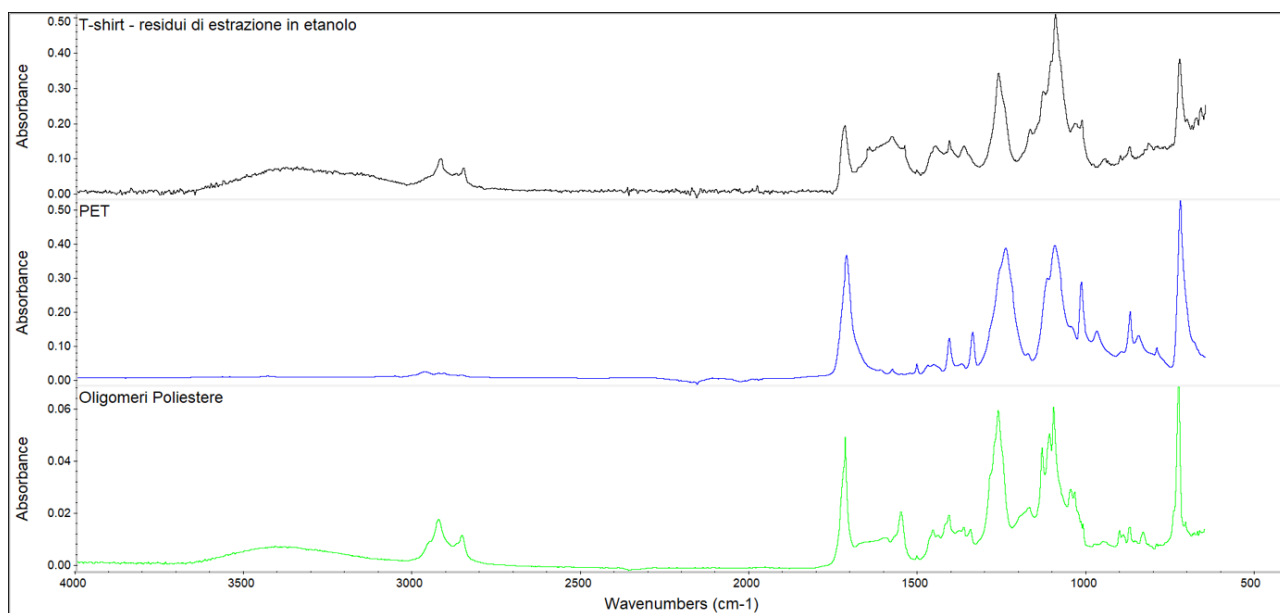


Figura 5.20. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt in etanolo scomposto in due componenti

Il campione di T-shirt, come ultimo trattamento, è stato sottoposto ad un processo di estrazione Soxhlet in DCM in quanto adatto alla rimozione di oligomeri, rilevati in precedenza [41].

Dall'analisi SEM di una porzione di campione a seguito del trattamento si nota un'effettiva diminuzione nella presenza di sostanze adese alla superficie delle fibre di cui potrebbe

trattarsi di un finissaggio (Figura 5.21). Si è esclusa l'attribuzione di questo materiale agli oligomeri in quanto caratterizzati da dimensioni submicrometriche. I residui di estrazione sono stati analizzati mediante tecnica macro-FTIR che ha confermato la presenza di oligomeri come mostrato in Figura 5.22.

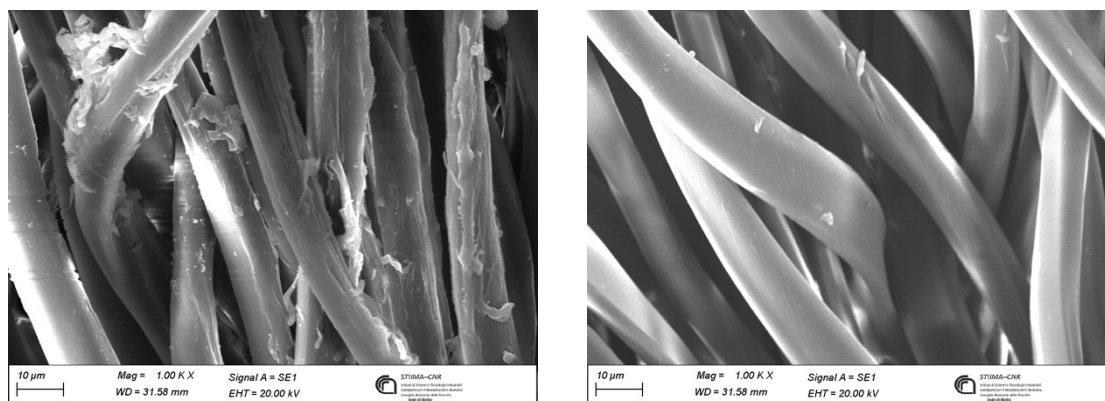


Figura 5.21. Confronto tra le micrografie SEM del campione di T-shirt tale quale (a sinistra) ed il campione sottoposto ad estrazione in DCM (a destra)

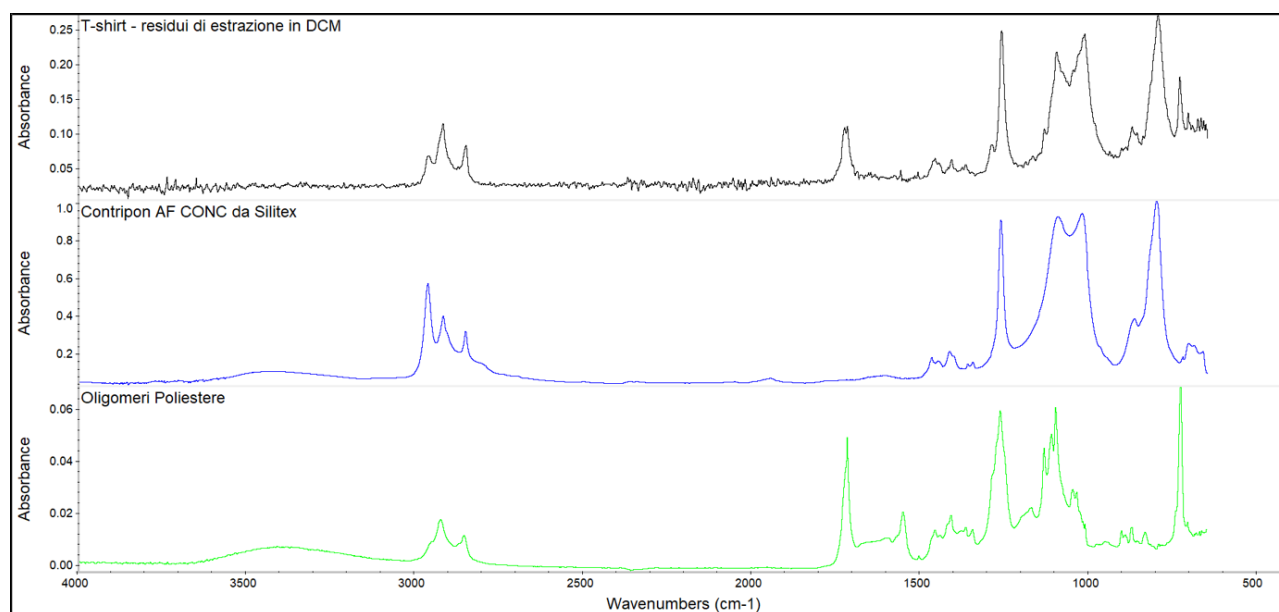


Figura 5.22. Spettro FTIR dei residui di estrazione della T-shirt con DCM scomposto in due componenti

Anche in questo caso è stato effettuato un controllo gravimetrico al fine di valutare la percentuale di estratto. In Tabella 5.4 vengono riportati i risultati che mostrano un aumento dell'efficienza di estrazione rispetto ai casi precedenti.

Tabella 5.4. Risultati del processo di estrazione in DCM del campione di T-shirt

Estrazione T-shirt in DCM	
T-shirt (0.8052 g)	
Peso secco iniziale del pallone (g)	110.7062
Peso secco finale del pallone (g)	110.7183
Quantità estratta (g)	0.0121
% Estratto	1.5027

In Figura 5.23 vengono riportati i filtri corrispondenti al primo lavaggio dei campioni di T-shirt sottoposti ai diversi trattamenti al fine di evidenziare l'effettivo miglioramento del processo di scouring nella qualità del filtro.

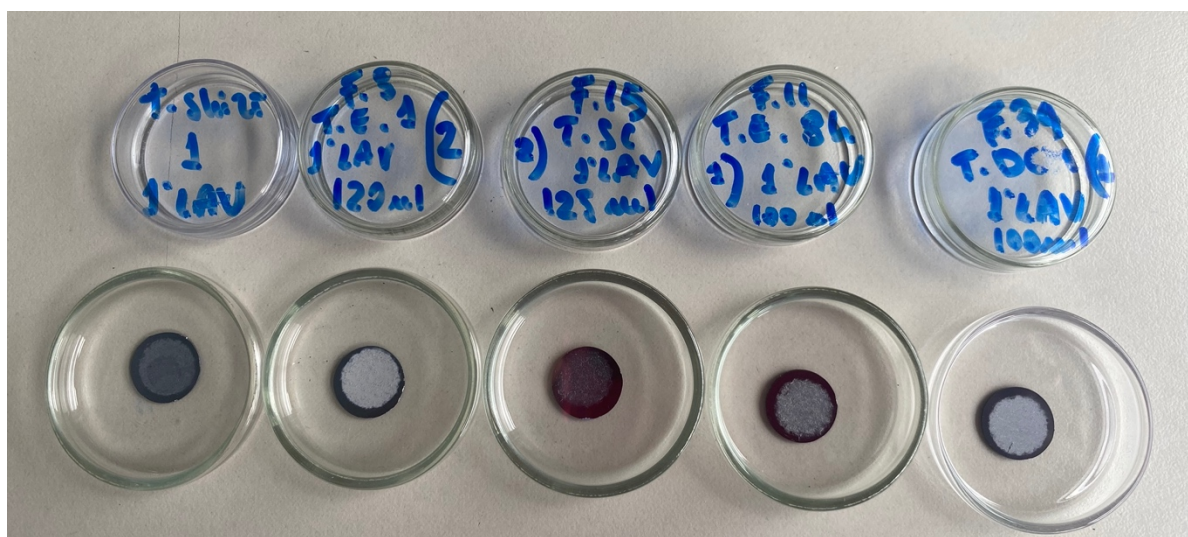


Figura 5.23. Rappresentazione dei filtri corrispondenti alle acque del 1° lavaggio della T-shirt (da sinistra a destra: T-shirt non trattata, T-shirt con pretrattamento, T-shirt con scouring, T-shirt con doppia estrazione, T-shirt estratta in DCM)

5.1.1.2.2. Felpa

Come nel caso della T-shirt, il campione di felpa è stato sottoposto ai medesimi trattamenti ad esclusione dell'estrazione in DCM.

Come primo passo è stato eseguito il pretrattamento previsto dalla norma ISO 1833-1 in cui, a seguito dell'estrazione in etere di petrolio del campione, sono stati analizzati i residui di estrazione che hanno evidenziato la presenza di oligomeri di poliestere. Oltre al contributo oligomerico è emersa l'esistenza di materiale siliconico dai quattro picchi caratteristici a numeri d'onda inferiori a 1500 cm^{-1} . Quest'ultimo si ipotizza sia attribuibile al finissaggio superficiale applicato sul capo finito (Figura 5.24).

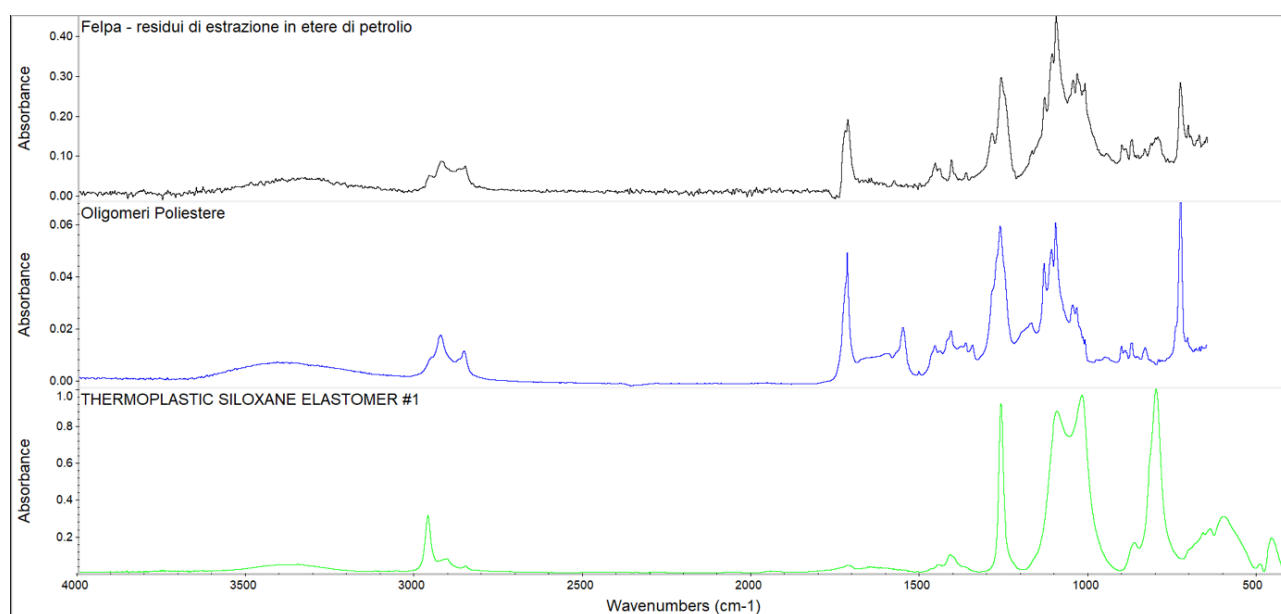


Figura 5.24. Spettro FTIR dei residui di estrazione del campione di felpa scomposto in due componenti

Anche in questo caso, al fine di visualizzare gli oligomeri giacenti sulle fibre di poliestere, sono state effettuate delle micrografie SEM ad alti ingrandimenti che hanno permesso di osservare questi frammenti submicrometrici.

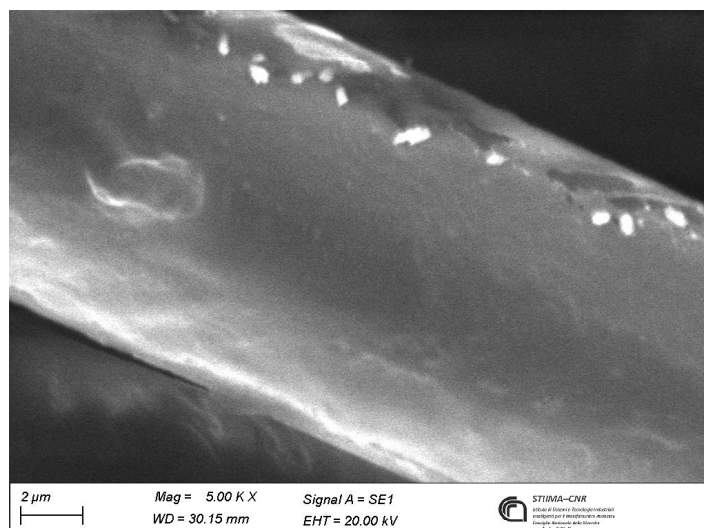


Figura 5.25. Possibili oligomeri presenti sulle fibre di poliestere del campione di felpa non trattata

Dall'analisi μ -FTIR dei filtri in Figura 5.26 è emersa una problematica nell'identificazione delle microplastiche fibrose a causa dell'elevata presenza di contaminazioni di cellulosa. Il report generato in automatico dal software, infatti, non mostra la presenza di altro materiale se non cellulosa. Da una rielaborazione dei dati grezzi restituiti dall'analisi in modalità automatica, con l'utilizzo del tool Atplus di OMNIC, è stato possibile evidenziare il contributo di altri materiali al rilascio da parte del campione, tra cui il poliestere. Un ulteriore apporto al rilascio sintetico è dovuto agli acrilati, materiali comunemente utilizzati nella formulazione di finissaggi superficiali per conferire durabilità ed impermeabilità. Il segnale di questi appare sempre più evidente all'aumentare dei cicli di lavaggio.

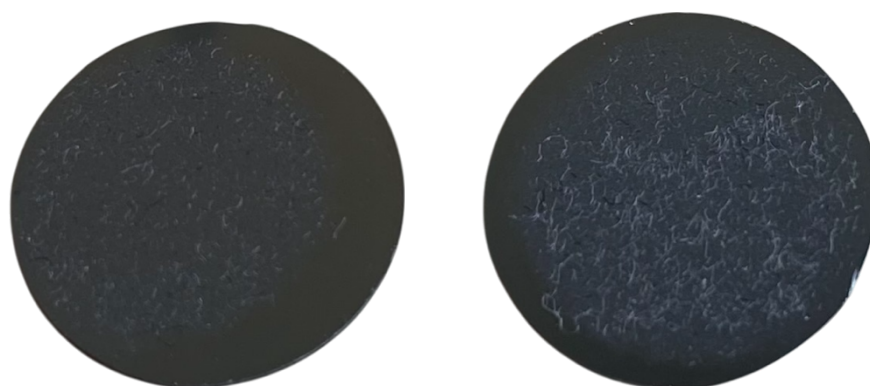


Figura 5.26. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa pretrattata al 1° (20 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (70 ml) (a destra)

Il processo di scouring sul campione di felpa (Figura 5.27), dal punto di vista gravimetrico, determina un aumento del rilascio di poliestere tra il primo ed il terzo lavaggio. Questo comportamento potrebbe essere dovuto al parallelo aumento di rilascio di materiale

sintetico (per lo più acrilati) che, esponendo le fibre in poliestere all'azione meccanica durante il lavaggio, induce un maggior rilascio di MPf.

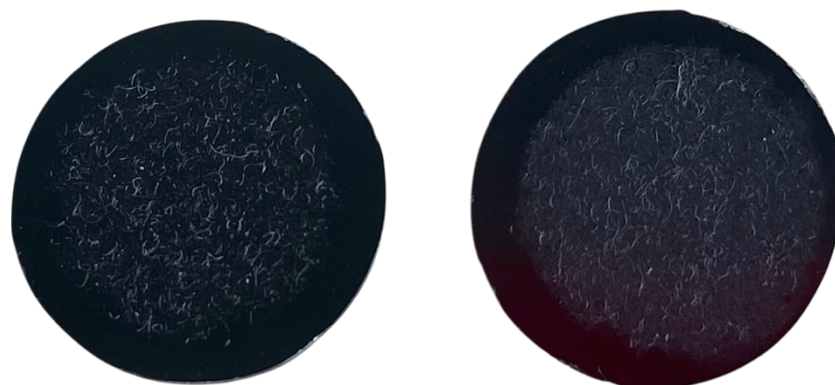


Figura 5.27. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa sottoposta al processo di scouring al 1° (10 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (50 ml) (a destra)

Al fine di visualizzare l'effettiva rimozione di una frazione di finissaggio da parte del processo di scouring sono state effettuate delle micrografie SEM del campione di felpa prima e dopo il trattamento. Come si può notare in Figura 5.28 non è apprezzabile la riduzione di materiale adeso alle fibre anche se si nota a seguito del trattamento l'assenza di reti filiformi che sono presenti, invece, nel campione non trattato. In ogni caso è da escludere l'attribuzione delle sostanze adese alle fibre agli oligomeri in quanto hanno dimensioni submicrometriche e la loro visualizzazione necessita di ingrandimenti maggiori [40].

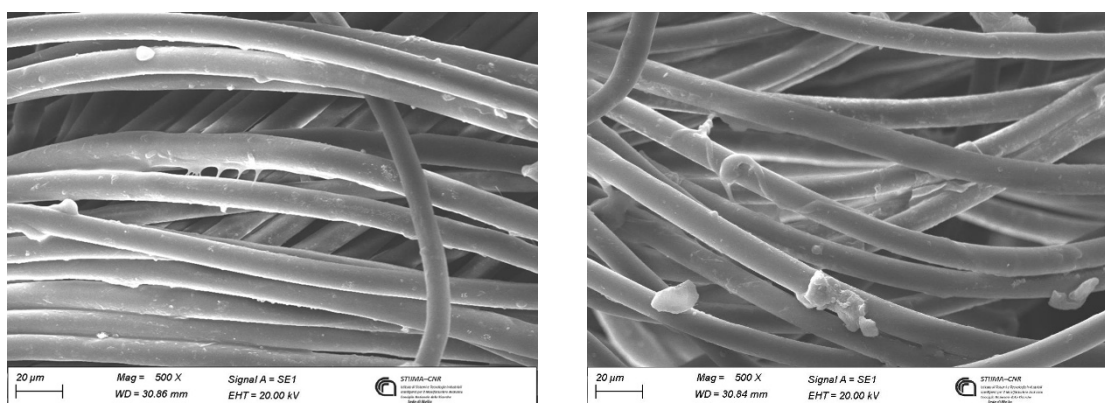


Figura 5.28. Confronto tra le micrografie SEM del lato liscio del campione di felpa tale quale (a sinistra) ed il campione sottoposto a scouring (a destra)

Anche nel caso del campione di felpa sottoposto al processo di doppia estrazione [38] l'identificazione qualitativa del materiale rilasciato, tramite la modalità automatica Wizards, risulta difficoltosa a causa delle contaminazioni di proteine e cellulosa. Il report

generato a seguito dell'analisi automatica non segnala la presenza di materiale sintetico ma, dopo una rielaborazione dei dati tramite il tool Atlus di OMNIC è stato possibile identificare il contributo del poliestere derivante dal tessuto. In aggiunta è emerso il rilascio di acrilati proveniente presumibilmente dal finissaggio superficiale del capo.

Il rilascio di poliestere, da una stima quantitativa (Tabella 5.6), risulta aumentare con i cicli di lavaggio. Anche in questo caso il motivo di ciò è stato ipotizzato fosse dovuto ad un'eliminazione del finissaggio superficiale non adeso alle fibre che, scoprendole, le rende più inclini al rilascio di MPf. L'ipotesi di rimozione del finissaggio si presume venga sostenuta dall'aumento di rilascio di acrilati (che rientrano nella classificazione "Altro sintetico" in Tabella 5.6) con il procedere dei lavaggi.

Fin dal primo lavaggio risulta notevole la presenza di contaminazioni di cellulosa che vanno diminuendo con il procedere delle prove di lavaggio. Questa tipologia di contaminazione può essere facilmente riconducibile al ditale in cellulosa utilizzato per contenere il campione durante le estrazioni Soxhlet.



Figura 5.29. Filtri di silicio corrispondenti alla felpa sottoposta al processo di doppia estrazione al 1° (20 ml) (a sinistra) e al 3° lavaggio (50 ml) (a destra)

Anche in questo caso le due estrazioni Soxhlet sono state eseguite per pesata; i risultati vengono riportati in Tabella 5.5 e mostrano quantitativi molto superiori di materiale estratto rispetto alla T-shirt nel caso dell'estrazione in etere, mentre sono comparabili le percentuali di estratto nel processo in alcol.

Tabella 5.5. Risultati del doppio processo di estrazione del campione di felpa

Felpa (10.6554 g)		
	Estrazione in etere di petrolio	Estrazione in etanolo
Peso secco iniziale del pallone (g)	107.6369	111.0767

Peso secco finale del pallone (g)	107.6662	111.1266
Quantità estratta (g)	0.0293	0.0499
% Estratto	0.2750	0.4683

L'analisi macro-FTIR condotta sui residui di estrazione ha evidenziato che il primo step, eseguito con etere di petrolio, ha consentito la rimozione parziale di oligomeri e siliconi (Figura 5.30), quest'ultimi verosimilmente riconducibili al finissaggio superficiale del tessuto. Il secondo step di estrazione ha confermato, analogamente al precedente, l'eliminazione di oligomeri e del finissaggio superficiale, che in questo caso ha mostrato il contributo delle specie acrilati (Figura 5.31).

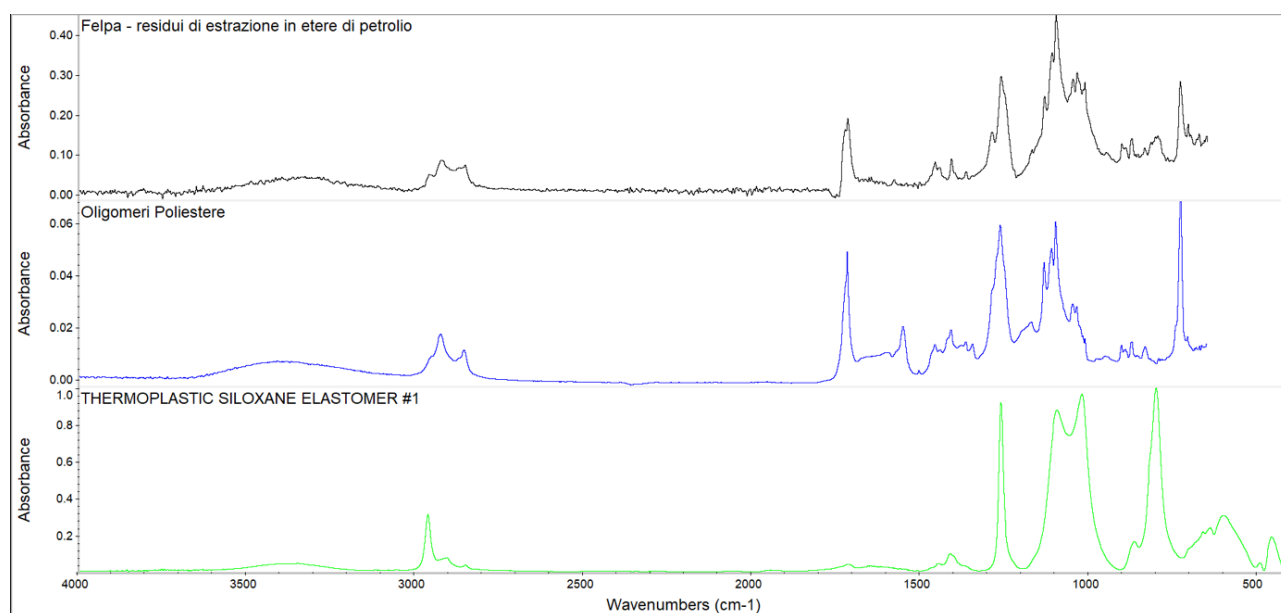


Figura 5.30. Spettro FTIR dei residui di estrazione della felpa in etere di petrolio

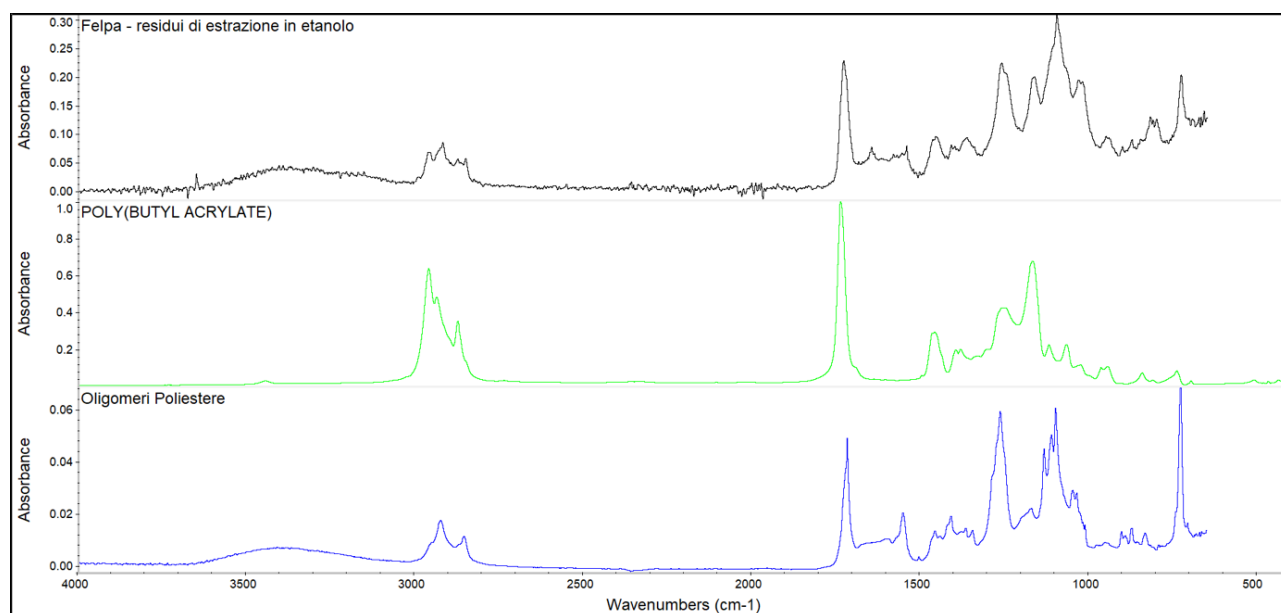


Figura 5.31. Spettro IR dei residui di estrazione della felpa in etanolo

In sintesi, in Tabella 5.6 vengono riportate le percentuali relative ai materiali identificati sui filtri associati ai campioni di felpa analizzati in differenti condizioni di trattamento di pulizia.

Nel caso del campione di felpa non trattato, l'andamento delle contaminazioni osservato in funzione dei cicli di lavaggio risulta coerente con quanto previsto: si registra una progressiva riduzione del rilascio di MPf di PET, mentre l'esposizione ambientale dei campioni può favorire l'incremento di contaminazioni cellulosiche o di altra natura sintetica. Parallelamente, le operazioni di manipolazione dei campioni possono contribuire all'aumento del contenuto proteico rilevato.

Diversamente, le tendenze di contaminazione osservate nei campioni sottoposti a trattamenti specifici si discostano da quanto atteso, in particolare per quanto riguarda il rilascio di poliestere. L'incremento di quest'ultimo è stato ipoteticamente correlato al rilascio simultaneo di altri materiali sintetici, prevalentemente acrilati, riconducibile ai trattamenti di finissaggio applicati al tessuto. La rimozione parziale dei coating superficiali comprometterebbe infatti la protezione delle fibre, rendendole maggiormente suscettibili al rilascio di MPf durante i lavaggi.

Tabella 5.6. Percentuali di materiali rilasciati al primo e terzo lavaggio dai campioni di felpa sottoposti a diversi trattamenti

	PET		Cellulosa		Proteine		Altro sintetico	
	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio	1° lavaggio	3° lavaggio
Felpa tale quale	77 %	28 %	9 %	16 %	14 %	52 %	0 %	4 %
Felpa con pretrattamento	31 %	32 %	40 %	11 %	10 %	20 %	19 %	37 %
Felpa con scouring	33 %	38 %	14 %	5 %	39 %	28 %	14 %	29 %
Felpa con doppia estrazione	7 %	27 %	52 %	41 %	30 %	10 %	11 %	22 %

Dopo la raccolta e l'elaborazione dei report generati tramite le analisi automatiche Wizards per ciascun campione, è stata effettuata un'analisi al microscopio ottico con l'obiettivo di indagare l'eventuale effetto dei diversi pretrattamenti applicati sui campioni sulla lunghezza delle microplastiche fibrose rilasciate in seguito ai cicli di lavaggio. I risultati delle misurazioni sono riportati in Tabella 5.7.

Le operazioni di misura si sono rivelate particolarmente complesse, in modo specifico per il campione di T-shirt, a causa della difficoltà di mettere a fuoco l'intera lunghezza delle fibre, spesso disposte su piani differenti. Per questo motivo, i valori riportati si riferiscono alla lunghezza minima osservata.

Dall'analisi dei dati emerge una riduzione delle lunghezze delle MPf nei campioni sottoposti a trattamento di scouring, mentre si osserva generalmente un incremento della lunghezza delle fibre nei campioni trattati tramite estrazione Soxhlet.

Nel caso di questi ultimi trattamenti, si ipotizza che l'aumento della lunghezza media delle MPf sia riconducibile alla durata prolungata delle estrazioni, pari ad almeno un'ora, che potrebbe favorire la rimozione selettiva delle MPf di dimensioni inferiori, più facilmente liberabili dal materiale. Al contrario, il trattamento di scouring, caratterizzato da una durata più breve (venti minuti), non sembrerebbe consentire un'efficace eliminazione delle MPf più corte, che rimangono dunque rilevabili all'interno del campione durante le prove di lavaggio.

Tabella 5.7. Misure al microscopio ottico delle lunghezze delle MPf a seguito dei diversi trattamenti dei campioni

	Lunghezza delle MPf (μm)	
	T-shirt	Felpa
Tale quale	> 256	> 280
Pretrattamento	> 467	> 189
Scouring	> 100	> 93
Doppia estrazione	> 380	> 290

5.1.2. Correlazione dei valori di rilascio con le proprietà fisiche dei tessuti

I risultati delle prove gravimetriche di rilascio di materiale dai campioni sottoposti a differenti trattamenti sono riassunti in Tabella 5.8 per la T-shirt ed in Tabella 5.9 per la felpa.

Tabella 5.8. Riassunto delle prove gravimetriche effettuate secondo la UNI EN ISO 4484-1 sui campioni di T-shirt sottoposti ai diversi trattamenti

	Rilascio di materiale (mg/kg)	
	1° lavaggio	3° lavaggio
T-shirt non trattata	715.5	183.0
T-shirt con pretrattamento	381.3	79.4
T-shirt con scouring	50.0	0
T-shirt con doppia estrazione	236.1	16.9
T-shirt con estrazione in DCM	65.3	81.7

Tabella 5.9. Riassunto delle prove gravimetriche effettuate secondo la UNI EN ISO 4484-1 sui campioni di felpa sottoposti ai diversi trattamenti

	Rilascio di materiale (mg/kg)	
	1° lavaggio	3° lavaggio
Felpa non trattata	276.0	99.0
Felpa con pretrattamento	344.0	147.2
Felpa con scouring	641.5	56.0
Felpa con doppia estrazione	505.9	269.8

Nel caso della T-shirt, si osserva una riduzione progressiva del rilascio di materiale in seguito a ciascuno dei trattamenti applicati. La diminuzione più significativa si registra a seguito del processo di scouring che ha determinato una riduzione del rilascio del 93% rispetto al campione non trattato già al primo ciclo di lavaggio (Tabella 5.8).

Tale risultato solleva interrogativi sulla possibile eccessiva aggressività di questo trattamento che potrebbe rimuovere una quantità considerevole di materiale durante la sua esecuzione. Tuttavia, considerando l'obiettivo di determinare in modo gravimetrico il rilascio effettivo di MPf, lo scouring si dimostra utile in quanto consente di eliminare materiale estraneo non fibroso. In questo modo, la pesata del filtro risulta più rappresentativa del reale rilascio di microplastiche fibrose generate dal campione, escludendo contributi non fibrosi.

Nel caso della felpa, al contrario di quanto osservato per la T-shirt, i campioni sottoposti ai diversi trattamenti mostrano un aumento del materiale rilasciato rispetto al campione non trattato.

In particolare, i trattamenti che prevedono un'estrazione Soxhlet determinano valori di rilascio più elevati, probabilmente a causa della capacità dei solventi impiegati di penetrare in profondità nella struttura del tessuto. Si ipotizza che tali solventi favoriscano la migrazione in superficie di materiale estraibile, come residui di finissaggio o oligomeri, che vengono successivamente rilasciati durante le simulazioni di lavaggio anche a causa di un'alterazione della temperatura di transizione vetrosa del polimero che, rendendo le catene più mobili, favorisce questo fenomeno. Questa ipotesi trova conferma anche nei risultati relativi alla T-shirt, dove i trattamenti associati ad un maggiore rilascio coincidono proprio con quelli che prevedono un'estrazione Soxhlet (Tabella 5.2).

Va inoltre considerato che l'aumento del rilascio osservato dopo le estrazioni potrebbe essere parzialmente influenzato dal contributo di cellulosa proveniente dal ditale portacampione.

Per quanto riguarda il processo di scouring, si osserva un incremento del rilascio al primo lavaggio rispetto al campione tal quale, seguito da un dimezzamento del rilascio al terzo lavaggio. Tuttavia, il dato relativo al primo lavaggio deve essere interpretato con cautela, in quanto è stato ottenuto da un'aliquota di soli 10 ml su un volume totale di 360 ml, che potrebbe non essere rappresentativa dell'intero campione. Tale dubbio è supportato anche dall'osservazione ottica del filtro che, dopo il trattamento di scouring, appare visibilmente più pulito.

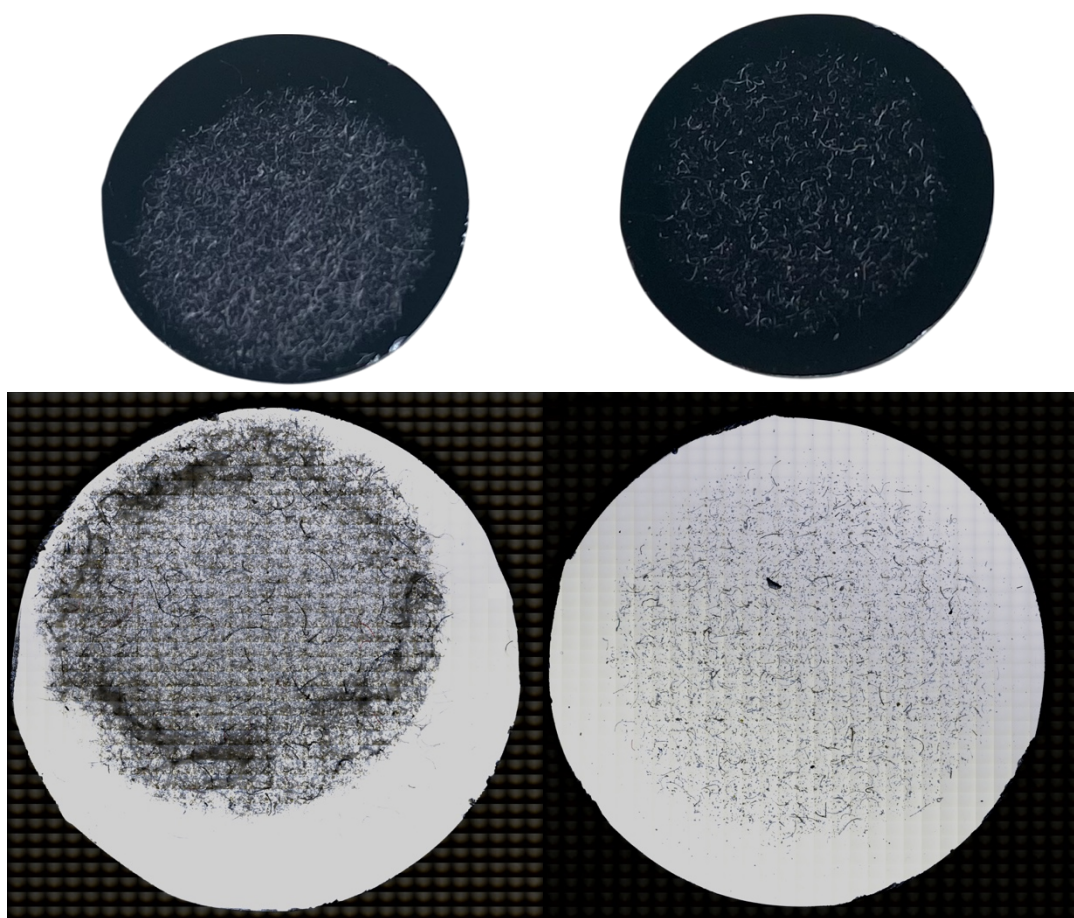


Figura 5.32. Confronto tra il filtro corrispondente al campione di felpa non trattata (a sinistra) con quello corrispondente alla felpa sottoposta a scouring (a destra)

A seguito dei trattamenti eseguiti sui due campioni commerciali è stato ottenuto l'effettivo risultato atteso ovvero che la felpa rilasciasse una quantità di materiale maggiore rispetto al campione di T-shirt, che a seguito dei trattamenti è riconducibile per lo più alle MPf. Questa ipotesi è stata sviluppata in funzione degli studi presenti in letteratura, seppur

ancora in fase di sviluppo, che evidenziano i fattori fisici e tessili che hanno un maggior impatto sul rilascio di materiale [42].

L'emissione di fibre dai materiali tessili dipende, infatti, da numerose variabili legate sia alla natura delle fibre che alle caratteristiche morfologiche e strutturali di fibre e tessuto. Una delle prime proprietà considerate è la tipologia di polimero che compone la fibra. Tuttavia, nonostante sia l'aspetto maggiormente studiato, i risultati presenti in letteratura risultano spesso contrastanti. Alcuni studi indicano che le fibre di origine cellulosica, come cotone, rayon e lyocell, tendono a rilasciare più fibre rispetto a quelle sintetiche come poliestere o poliammide. Altri lavori, al contrario, non hanno rilevato differenze significative tra fibre acriliche, cellulosiche, di poliestere e di lana. Anche il confronto tra miscele di poliestere/cotone e tessuti in poliestere al 100% fornisce dati discordanti: alcune ricerche evidenziano un minore rilascio dalle miscele, mentre altre osservano un aumento delle fibre rilasciate rispetto al poliestere puro [42].

L'origine del polimero, se vergine o riciclato, rappresenta un ulteriore fattore potenzialmente rilevante. Anche in questo caso, gli esiti sperimentali non sono univoci. Alcuni studi non hanno individuato differenze significative tra tessuti in cotone o poliestere vergini e riciclati. Tuttavia, altre ricerche riportano che l'utilizzo di poliestere riciclato al 40% comporta un aumento del rilascio di fibre rispetto al poliestere vergine, mentre all'aumentare della percentuale di riciclato fino al 70%, l'emissione tende a ridursi. Questa discrepanza viene attribuita ai differenti metodi impiegati per il riciclo, i quali possono modificare il peso molecolare e la resistenza meccanica delle fibre, influenzandone la tendenza a rilasciare frammenti [42].

Oltre alla composizione chimica, le caratteristiche fisiche delle fibre incidono sensibilmente sul fenomeno di rilascio. La lunghezza delle fibre è un parametro cruciale: fibre più corte, infatti, presentano una superficie di contatto ridotta, generando meno attrito tra loro e facilitando la fuoriuscita dalla struttura del filato. Anche la densità lineare quindi il titolo dei filati, gioca un ruolo determinante: fibre dal titolo più basso risultano generalmente più fragili e quindi più soggette a rottura rispetto a quelle con maggiore densità lineare.

La forma della sezione trasversale delle fibre contribuisce a regolare l'attrito tra le fibre all'interno del filato. Se la geometria della sezione aumenta i punti di contatto tra le fibre, queste risultano più stabili nella struttura; al contrario, una riduzione dei punti di contatto facilita la mobilità delle fibre e la loro possibile fuoriuscita. La testurizzazione dei filati, che introduce anelli e ondulazioni superficiali, può aumentare la pelosità e, di conseguenza, il rilascio di fibre.

Anche la struttura del filato, in particolare il metodo di filatura e la torsione, influenza significativamente la tendenza al rilascio. I filati ottenuti da fibre discontinue (filati da fiocco) rilasciano generalmente più fibre rispetto a quelli realizzati con filamenti continui. Inoltre, la torsione del filato rappresenta un parametro fondamentale per contenere l'emissione: filati con assente o ridotta torsione mostrano un rilascio più elevato di fibre

rispetto a quelli con maggiore torsione, poiché la torsione contribuisce a compattare la struttura e a limitare la mobilità delle fibre al suo interno.

Infine, la resistenza meccanica del filato, misurata secondo standard come l'ASTM D2256/D2256M-21, si è dimostrata un utile indicatore per prevedere il rilascio di fibre. I dati disponibili indicano una correlazione inversa tra la resistenza alla rottura e l'emissione di fibre: i filati con maggiore resistenza tendono infatti a rilasciare una quantità inferiore di fibre, confermando l'importanza della robustezza meccanica del materiale nella riduzione di questo fenomeno.

Per quanto riguarda l'influenza del tessuto sul rilascio di materiale, diversi studi si sono soffermati su parametri quali la tipologia di tessuto (a maglia o ortogonale), armatura, fattore di compattezza, presenza di elastan, resistenza al pilling e all'abrasione, forza di rottura oltre che l'effetto di trattamenti chimici e meccanici presenti sul tessuto [42].

I tessuti possono essere classificati principalmente come a maglia o ortogonali, in base alla tecnica di intreccio dei filati. I tessuti a maglia, ottenuti tramite la formazione di anelli consecutivi, risultano più flessibili e consentono maggiore mobilità ai filati rispetto ai tessuti ortogonali, che si basano sull'intreccio perpendicolare di filati longitudinali (ordito) e trasversali (trama), conferendo maggiore rigidità alla struttura. Tale differenza nella mobilità dei filati è considerata un fattore chiave nell'influenza sul rilascio di fibre: esperimenti condotti su tessuti in poliestere dimostrano che quelli a maglia rilasciano quantità significativamente maggiori di fibre rispetto ai tessuti ortogonali.

L'armatura del tessuto, ovvero il modo specifico in cui i filati vengono intrecciati, incide non solo su aspetti come la mano, la drappeggiabilità, la porosità e le proprietà termiche, ma anche sull'esposizione e la protezione dei filati all'interno della struttura, influenzando quindi il rilascio di fibre. In questo contesto, il coefficiente di intreccio assume particolare rilevanza, poiché descrive il grado di compattezza del tessuto: un maggior numero di punti di intreccio comporta un aumento dell'attrito tra i filati e una riduzione della loro mobilità, limitando di conseguenza la fuoriuscita di fibre. Studi hanno evidenziato, dunque, una correlazione negativa tra coefficiente di intreccio e rilascio di fibre su tessuti con diverse densità di punti e costruzioni.

Anche il peso del tessuto espresso come massa areica in grammi per metro quadro (g/m^2), risulta influenzare l'emissione di fibre. Tessuti più pesanti, grazie alla maggiore massa e al maggior contenuto di fibre, tendono a rilasciare quantitativi più elevati rispetto a quelli più leggeri.

In parallelo, la resistenza alla perforazione, misurata secondo la norma ASTM D 3786, mostra una correlazione positiva con il rilascio di fibre. Sebbene questa proprietà rifletta in parte la resistenza intrinseca delle fibre, essa è fortemente condizionata anche dal tipo di filato, dalla costruzione del tessuto e dalla densità dei punti di intreccio. I tessuti più pesanti generalmente presentano migliori prestazioni nei test di resistenza alla perforazione, il che può spiegare l'associazione con un maggior rilascio di fibre, specie se si confrontano tessuti di pari composizione.

Il fenomeno del *pilling*, ovvero la formazione di piccoli agglomerati di fibre sulla superficie del tessuto a seguito di sollecitazioni meccaniche, è strettamente legato al rilascio di fibre. Si è ipotizzato che una buona resistenza al *pilling* possa essere un indicatore di minore emissione di fibre, anche se la relazione non è sempre diretta. In effetti, i tessuti resistenti al *pilling* possono sia evitare la formazione dei tipici pallini sia favorire un distacco precoce di questi agglomerati, con conseguente rilascio di fibre nell'ambiente, pur mantenendo un aspetto superficiale integro.

L'applicazione di trattamenti chimici rappresenta un ulteriore aspetto cruciale. Sebbene vi sia consenso sull'importanza dei finissaggi chimici nel condizionare il rilascio di fibre, gli effetti dei trattamenti comunemente utilizzati rimangono in parte controversi. Ad esempio, l'uso di ammorbidenti ha mostrato un incremento nella lunghezza delle fibre rilasciate, mentre trattamenti di stiratura permanente (*durable press*) hanno portato a una riduzione di tale lunghezza, suggerendo che i finissaggi non necessariamente modificano la quantità di fibre emesse, ma possono alterare le modalità e le caratteristiche del rilascio.

Studi più recenti hanno esplorato l'utilizzo di finissaggi innovativi per ridurre l'emissione di fibre dai tessuti. L'applicazione di rivestimenti a base di acido polilattico, ad esempio, hanno permesso di ridurre il rilascio di fibre fino all'80-90% su tessuti ortogonali in poliammide. Un ulteriore approccio si è basato sull'utilizzo del polidimetilsilossano, un silicone in grado di ridurre il coefficiente di attrito dei tessuti trattati. La combinazione di un primer e di polidimetilsilossano ha portato a una riduzione dell'emissione di fibre fino al 93%, un risultato che si è mantenuto stabile anche con cicli di lavaggio prolungati fino a 24 ore [42].

Da un confronto emerge, dunque, che i risultati ottenuti dalle prove di laboratorio sono concordi con quanto riscontrato in letteratura. Infatti, a seguito dell'esecuzione dei differenti trattamenti è risultato che la felpa rilasciasse un maggior quantitativo di materiale, ormai associabile alle MPf, rispetto alla T-shirt.

Viene dimostrato, con il supporto della letteratura, che questo risultato sia concorde con quanto previsto dai risultati delle prove fisiche dei campioni [17].

In Tabella 5.10 e

Tabella 5.11 vengono riportate le caratteristiche tessili dei campioni di T-shirt e felpa che sono state correlate ai quantitativi di rilascio registrati in seguito ai trattamenti. I due materiali presentano composizione chimica e tipologia di tessuto analoghe, ma differiscono significativamente per la struttura del filamento. La T-shirt è costituita da

filamento continuo con punti di interlacciatura, mentre la felpa è realizzata con fibra corta garzata.

In accordo con quanto riportato in letteratura [42], tali differenze morfologiche e strutturali incidono sul comportamento meccanico del materiale e sulla tendenza al rilascio di fibre, prevedendo per la felpa un rilascio più elevato. Questa tendenza è ulteriormente supportata dai dati relativi alla massa areica e alla propensione al *pilling*: il tessuto della felpa, avendo una grammatura maggiore ed una superficie garzata, presenta una maggiore suscettibilità alla formazione di fibre libere e quindi ad un rilascio più consistente rispetto alla T-shirt.

Per quanto concerne la resistenza meccanica, le prove di perforazione al dinamometro hanno evidenziato che la T-shirt richiede una forza superiore rispetto alla felpa per l'innescò della rottura per penetrazione. Tuttavia, considerando che la felpa presenta un peso superficiale maggiore, tale risultato è in contrasto con l'attesa teorica secondo la quale l'aumento della massa areica è generalmente associato ad una maggiore resistenza meccanica. Si ipotizza pertanto che, nel caso della felpa, l'incremento di massa sia attribuibile prevalentemente alla garzatura superficiale piuttosto che a una maggiore densità strutturale o compattezza del tessuto, contribuendo dunque solo all'aumento di peso ma non alle prestazioni meccaniche in termini di resistenza alla perforazione [41] [42].

Tabella 5.10. Riassunto delle prove fisico-meccaniche eseguite sui campioni di T-shirt e felpa

Capo d'abbigliamento	T-shirt taglia 2XL	Felpa taglia 2XL
Composizione dichiarata	100% poliestere	tessuto principale 100% poliestere rib fabric (polsi e bordo) 97% poliestere e 3% elastomero
Tipo di tessuto	Tessuto a maglia	Tessuto a maglia
Caratteristiche delle fibre/filamenti	Filamento continuo con interlacciatura	Fibra corta (short staple) e garzata
Titolo (UNI EN 14970)	18.6 tex	/
Massa areica (UNI EN 12127)	$(142.07 \pm 0.95) \text{ g/m}^2$	$(254.00 \pm 2.36) \text{ g/m}^2$
Diametro medio fibre (OFDA- IWT0 47-2013)	$(11.83 \pm 2.66) \mu\text{m}$	$(13.15 \pm 3.03) \mu\text{m}$

Forza di perforazione (ASTM D6797-07)	(577.3 ± 16.0) N	(375.5 ± 37.4) N
--	------------------	------------------

Tabella 5.11. Risultati delle prove di pilling sui campioni di T-shirt e felpa

	T-shirt	Felpa
Numero sfregamenti	Grado di pilling	Grado di pilling
125	5	5/4
500	5	4
1000	5	4/3
2000	5	3
7000	5/4	3/2

Capitolo 6. Conclusioni

Il presente lavoro ha consentito di definire un protocollo operativo ottimizzato per la gestione e caratterizzazione del rilascio di MPf da campioni tessili commerciali di provenienza ignota. Attraverso un'analisi critica delle normative attualmente in vigore riguardanti la quantificazione e caratterizzazione delle MPf (serie UNI ISO 4484), sono state individuate e proposte alcune modifiche finalizzate alla riduzione delle contaminazioni e al miglioramento delle procedure di pulizia dell'attrezzatura impiegate.

In particolare, per la gestione di campioni tessili commerciali di cui non si è a conoscenza della loro storia, si suggerisce l'integrazione di un trattamento di scouring preliminare alle prove di rilascio, al fine di ridurre il contributo di materiale non fibroso alla pesata gravimetrica prevista dalla norma UNI EN ISO 4484-1. Tale trattamento si è inoltre rivelato vantaggioso nell'ambito delle analisi spettroscopiche previste dalla UNI ISO 4484-2, poiché consente la rimozione di trattamenti superficiali o finissaggi in eccesso che possono interferire con il riconoscimento dei materiali, migliorando così l'affidabilità e la qualità dei risultati ottenuti tramite spettroscopia μ -FTIR.

Per garantire l'efficacia di tale analisi, si consiglia di evitare soglie di riconoscimento troppo restrittive nei software di elaborazione dati, in questo caso OMNIC Picta. In particolare, già valori di match del 75% [2] tendono ad escludere porzioni di materiale sintetico fibroso che risultano parzialmente rivestite da proteine o altri finissaggi.

In questi casi si rende ancora necessario un intervento manuale da parte dell'operatore nella fase di elaborazione dati. L'utilizzo del tool $\text{At}\mu\text{s}$ di OMNIC si è dimostrato indispensabile per evitare che le fibre di dimensioni millimetriche venissero erroneamente suddivise e conteggiate più volte dal software, progettato principalmente per l'analisi di particelle. Inoltre, la scomposizione manuale tramite il software OMNIC Specta degli spettri caratterizzati da bassi livelli di match o addirittura non riconosciuti, permette di identificare correttamente la presenza di più componenti materiali.

L'identificazione qualitativa tramite μ -FTIR del materiale presente sui filtri (forma, dimensioni, tipologia di polimero), oltre a quella gravimetrica, si dimostra necessaria allo svolgimento dell'analisi LCA (Life Cycle Assessment) al fine di valutare l'impronta ecotossicologica delle microplastiche fibrose [43].

Rispetto agli altri trattamenti sperimentati sui campioni commerciali, come le estrazioni Soxhlet, il trattamento di scouring si è rivelato preferibile non solo per la maggiore compatibilità con le analisi spettroscopiche, ma anche per ragioni economiche e pratiche. Tale trattamento richiede semplicemente l'impiego di detergenti specifici, meno costosi e

meno aggressivi rispetto ai solventi da laboratorio utilizzati nelle estrazioni Soxhlet. Inoltre, questi possono agire più in profondità nel tessuto causando il rilascio di componenti che un normale lavaggio non genererebbe, dunque compromettendo la successiva analisi spettroscopica dei filtri.

Un ulteriore vantaggio del processo di scouring è rappresentato dall'alto livello di consolidamento tecnologico su scala industriale, che ne consente un'applicazione ormai standardizzata. Questo aspetto si traduce in una riduzione dei costi operativi, poiché il trattamento può essere eseguito direttamente in azienda, senza la necessità di ricorrere a laboratori esterni, sfruttando gli impianti già presenti e dedicati allo scouring tintoriale.

Nell'ottica di progressi tecnologici è stato predisposto un lavoro di Machine Learning (ML) del software OMNIC Picta al fine di permettere la scomposizione su più livelli delle immagini dei filtri acquisite al μ -FTIR, con l'obiettivo di rimuovere il rumore di fondo, e adattare il riconoscimento alle forme fibrose.

Nelle fasi di filtrazione dei campioni commerciali è inoltre insorto il problema dell'impossibilità di filtrare l'intero volume delle acque di lavaggio a causa dell'intasamento dei filtri. Questa problematica vede come soluzione la filtrazione di aliquote la cui criticità sta, però, nell'essere rappresentative dell'intero volume da filtrare.

La norma UNI ISO 4484-2 definisce una procedura per valutare il volume da prelevare a seconda del parametro TSS (*Total Suspended Solid*) ovvero la quantità in milligrammi di solido sospeso in un litro di soluzione [2]. La normativa, però, non considera la presenza di finissaggi superficiali sui campioni tessuti, di conseguenza la rappresentatività delle aliquote prelevate come da essa proposto risulta ancora in fase di verifica.

Nel corso del presente lavoro è emersa anche la rilevanza della qualità della materia prima sintetica che costituisce i capi d'abbigliamento, poiché essa incide in modo significativo sul rilascio di oligomeri che, a causa delle loro dimensioni, non rientrano nella classificazione di microplastiche. Questi ultimi, per questo motivo, possono rappresentare un rischio tossicologico ancora più elevato rispetto alle microplastiche, aumentando le potenziali criticità in termini di impatto ambientale e tossicologico.

Oltre al fattore di tossicità legato a forma e natura delle MP un altro aspetto sta nella loro capacità di accogliere sulla superficie sostanze tossiche, tramite adesione, ed esserne veicolo in organismi e cellule [2].

Su questa problematica la letteratura è ancora molto carente ma il progetto SUMMIT, che si baserà sulle linee guida definite da questo studio, prevede, oltre all'identificazione di parametri tessili influenzanti il rilascio di MPf, lo studio citotossicologico di queste eseguendo prove in vitro su cellule di derivazione polmonare e intestinale e prove in vivo su invertebrati. Per quanto riguarda la citotossicità del materiale oligomerico non sono, invece, ancora previsti studi di approfondimento.

Dal punto di vista del rilascio di materiale da parte di prodotti di origine tessile, un ruolo importante viene svolto altresì dai finissaggi superficiali. Molti di questi, ad oggi, risultano

di composizione sintetica che, se rilasciate nelle acque reflue di lavaggio, possono svolgere ugualmente il ruolo di contaminanti ambientali. Per tale ragione negli ultimi anni, oltre allo sviluppo di finissaggi fluoro/fluorocarbon free, è stata indirizzata maggiore attenzione verso tecnologie di finissaggi a base naturale [47] [48].

Questo approccio verterebbe, quindi, su una maggiore ecocompatibilità dei prodotti tessili andando a ridurre il loro impatto riconducibile alle fasi sintetiche.

Bibliografia

- [1] UNI, «UNI EN ISO 4484-1: 2023 - Textiles and textile products - Microplastics from textile sources - Part 1: Determination of material loss from fabrics during washing,» Ente Italiano di Normazione (UNI), Milano, 2023.
- [2] UNI, «UNI ISO 4484-2: 2022 - Textile - Microplastics from textile sources - Part 2: Qualitative and quantitative analysis of microplastics,» Ente Italiano di Normazione (UNI), Milano, 2023.
- [3] T. E. «Materials Market Report,» 2024.
- [4] S. Grishanov, «Structure and properties of textile materials,» in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 2011, pp. 28-63.
- [5] P. Europe, «Plastics - the fast Facts 2024,» 2024.
- [6] E. -. E. C. A. «Microplastica,» [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/it/hot-topics/microplastics>. [Consultato il giorno Giugno 2025].
- [7] Q. H. S. K. M. A. K. Y. L. J. W. F. L. Q. W. G. G. M. Sajjad, «Microplastics in the soil environment: A critical review,» 2022.
- [8] D. M. V. F. L. L. G. F. G. C. A. F. V. G. M. L. E. Brancalone, «Microplastic in Drinking Water: A Pilot Study,» *Microplastics*, pp. 31-45, 2024.
- [9] A. P. Periyasamy e A. Tehrani-Bagha, «A review on microplastic emission from textile materials and its reduction techniques,» 2022.
- [10] Commissione europea, «Un percorso verso un pianeta più sano per tutti - Piano d'azione dell'UE: "Verso l'inquinamento zero per l'aria, l'acqua e il suolo,» Bruxelles, 2021.
- [11] U. e. «EU action against microplastics,» 2023.
- [12] Parlamento e Consiglio europeo, «Regolamento (CE) n. 1907/2006,» Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, 2006.
- [13] Consiglio europeo, «Direttiva 91/271/CEE,» Unione europea, 1991.
- [14] Commissione europea, «Direttiva (UE) 2020/2184,» Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, 2024.
- [15] Parlamento e Consiglio europeo, «Regolamento (UE) 2024/1781,» Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, 2024.

- [16] P. europeo, «Microplastics: sources, effects and solutions,» 22 Novembre 2018.
[Online]. Available:
<https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20181116STO19217/microplastics-sources-effects-and-solutions>. [Consultato il giorno Giugno 2025].
- [17] F. Salvador Cesa, A. Turra, H. H. Checon, B. Leonardi e J. Baruque/Ramos, «Laundering and textile parameters influence fibers release in household washings,» *Environmental Pollution*, 2020.
- [18] H. -. S. a. A. I. «Where do microplastics come from?,» [Online]. Available:
<https://www.horiba.com/int/scientific/resources/science-in-action/where-do-microplastics-come-from/>. [Consultato il giorno Giugno 2025].
- [19] P. E. «L'impatto della produzione e dei rifiuti tessili sull'ambiente,» 2024.
- [20] T. M. C. «The Microfibre Data Portal - An overview of current data,» 2025.
- [21] J. C. Prata, V. Reis, J. P. da Costa, C. Mouneyrac, A. C. Duarte e T. Rocha-Santos, «Contamination issues as a challenge in quality control and quality assurance in microplastics analytics,» 2020.
- [22] Z. & S. «Textile Auxiliaries,» [Online]. Available: https://www.zschimmer-schwarz.com/fileadmin/Mediamanager/Downloads/Textilhilfsmittel/CAT_TAUX_SUBSTRATE_ENG_201803_EINZEL_1_.pdf. [Consultato il giorno Maggio 2025].
- [23] UNI, «Requisiti di assicurazione della qualità relativi agli apparecchi per misurazioni. Sistema di conferma metrologica di apparecchi per misurazioni.». Brevetto UNI EN 30012-1, 1993.
- [24] UNI, «Tessili - Determinazione della tendenza dei tessuti alla formazione di pelosità superficiale e di palline di fibre (pilling) - Metodo Martindale modificato». Brevetto UNI EN ISO 12945-2, 2002.
- [25] G. A. S. «Metodi di estrazione per l'analisi dei grassi,» [Online]. Available:
<https://www.gerhardt.de/it/know-how/metodi-analitici/metodi-di-estrazione-per-lanalisi-dei-grassi/>.
- [26] T. F. S. «Nicolet iN10 Infrared Microscope,» [Online]. Available:
<https://www.thermofisher.com/it/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy/instruments/nicolet-in10-infrared-microscope.html>. [Consultato il giorno Marzo 2025].
- [27] UNI, «Textiles - Knitted fabrics - Determination of stitch length and yarn linear density in weft knitted fabrics». Brevetto UNI EN 14970, 2006.

- [28] «Measurement of the mean and distribution of fibre diameter of wool using an optical fibre diameter analyser (OFDA)». Brevetto IWTO-47, 2013.
- [29] UNI, «Textiles - Fabrics - Determination of mass per unit area using small samples». Brevetto UNI EN 12127, 1999.
- [30] A. P. dos Santos Pereira, M. H. Prado da Silva, É. Pereira Lima Júnior, A. dos Santos Paula e F. J. Tommasini, «Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste,» *Materials Research*, 2017.
- [31] «Standard Test Method for Bursting Strength of Fabrics Constant-Rate-of-Extension (CRE) Ball Burst Test». Brevetto ASTM d6779-07, 2011.
- [32] «Textiles - Determination of fabric propensity to surface fuzzing and to pilling - Modified Martindale method». Brevetto UNI EN ISO 12945-2, 2002.
- [33] S. Galafassi, R. Sabatino, M. Sathicq, E. M. Eckert, D. Fontaneto, G. D. Fontana, R. Mossotti, G. Corno, P. Volta e A. D. Cesare, «Contribution of microplastic particles to the spread of resistances and pathogenic bacteria in treated wastewaters,» *Water Research*, 2021.
- [34] «Wool - Determination of fibre diameter - Projection microscope method». Brevetto UNI EN ISO 137, 2016.
- [35] «Textiles - Quantitative chemical analysis - Part 1: General principles of testing». Brevetto ISO 1833-1, 2020.
- [36] «Jena Library of Biological Macromolecules,» [Online]. Available: https://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html. [Consultato il giorno giugno 2025].
- [37] W. Von Bergen, Wool Handbook - Volume one, 1963.
- [38] E. H. Portella, D. Romanzini, C. Coussirat Angrizani, S. Campos Amico e A. J. Zattera, «Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton/Glass Fiber Reinforced Polyester Composites,» *Materials Research*, 2016.
- [39] «Method for the determination of the petroleum ether extractable matter in wool yarns and certain wool blends». Brevetto IWTO DRAFT TM-61-01, 2001.
- [40] «Method for the determination of the dichloromethane soluble matter in combed wool and commercially scoured or carbonised wool». Brevetto IWTO-10:2003, 2003.

- [41] Y. Tong, X. Yanghui, L. Gang e N. Bernd, «Oligomers are a major fraction of the submicrometre particles released during washing of polyester textiles,» *Nature water*, 2024.
- [42] C. T. Costley, J. R. Dean, I. Newton e J. Carroll, «Extraction of Oligomers From Poly(ethylene terephthalate) by Microwave-assisted Extraction,» *Analytical Communications*, pp. 89-91, 1997.
- [43] M. C. Tedesco, R. M. Fisher e R. M. Stuetz, «Emission of fibres from textiles: A critical and systematic review of mechanisms of release during machine washing,» *Science of the Total Environment*, 2024.
- [44] S. H. Akyildiz, S. Fiore, M. Bruno, H. Sezgin, I. Yalcin-Enis, B. Yalcin e R. Bellopede, «Release of microplastic fibers from synthetic textiles during household washing,» *Environmental Pollution*, 2024.
- [45] M. -. M. I. i. LCA, «Characterization Factors for Microplastics Impacts in LCA,» 2023. [Online]. Available: <https://marilca.org/characterization-factors/>. [Consultato il giorno Giugno 2025].
- [46] Commissione europea, «Regolamento (UE) 2023/2482,» Gazzetta ufficiale dell'Unione europea, 2023.
- [47] Parlamento e Consiglio europeo, «Regolamento (EU) 2019/1009,» 2019.
- [48] B. Sun, M. Zhang, Q. Hou, R. Liu, T. Wu e C. Si, «Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers,» *Cellulosa*, vol. 23, pp. 439-450, 2016.
- [49] S.-C. Biella, 2024. [Online]. Available: <https://www.stiima.cnr.it/progetti-ricerca/sustainable-mitigation-of-microplastics-in-textile/>. [Consultato il giorno Aprile 2025].
- [50] F. S. M. «Microplastic pollution: the causes, consequences and issues for investors».
- [51] E. E. A. «Microplastics from textiles: towards a circular economy for textiles in Europe,» 2023. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/publications/microplastics-from-textiles-towards-a>. [Consultato il giorno Maggio 2025].