

numero 3

innovhub  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA

SSS  
STAZIONE SPERIMENTALE  
PER LA SETA

# la seta

anno 63 - 2011 versione online

SAPERI E RICERCA NEL TESSILE

Copyright La Seta. Tutti i diritti sono riservati. È vietata la riproduzione anche parziale del testo e delle immagini senza autorizzazione dell'Editore

**La persistenza competitiva dell'industria italiana del Tessile-Moda: dal recupero alla crescita**

**Progetti presentati a bandi di cofinanziamento nell'autunno 2011**

**Il Museo della seta di Como: radici, memoria e testimonianze della lavorazione della seta**

**Sviluppo di tessuti bioattivi con enzimi immobilizzati su particelle silicee mesoporese**

**Valutazione delle proprietà fotocatalitiche di tessuto in fibra di vetro funzionalizzato con titanio**

## Insieme, più forti

**La nuova organizzazione delle Stazioni Sperimentali di Milano**

**Direttore responsabile** Bruno Marcandalli

**Redazione** Claudio Forlano, Riccardo Formigoni, Maria Romanò  
la.seta.redazione@ssiseta.it

**Hanno collaborato** L. Bergna, D. Bosisio, G. Cernuto, M. Chezzi, G. M. Colonna, E. De Franco, I. Donelli, G. Freddi, L. Gamba, E. Geraci, C. Gilodi, F. Isella, L. Margari, N. Masciocchi, E. Steragi, M. Serati, M. Tronconi

**Veste grafica** ideata da Francesca Tedoldi

**Impaginazione e copertina** a cura di Alessandra Volpe

**Foto di copertina** ali di farfalla, Alessandra Volpe

# Insieme, più forti

La nuova organizzazione delle Stazioni Sperimentali di Milano



**L**a confluenza delle quattro Stazioni Sperimentali per l'Industria con sede in Milano nell'azienda speciale della Camera di commercio **InnovHub**, operativa dal 1° ottobre 2011, ha dato origine a un'impresa di ricerca scientifica e diffusione dell'innovazione di 200 persone. Una concentrazione di forze di tutto rispetto. **InnovHub**, Stazione Sperimentale Carta, Stazione Sperimentale Combustibili, Stazione Sperimentale Oli e Grassi, Stazione Sperimentale Seta sono diventate Divisioni di un'unica organizzazione, che ha assunto il nome di **InnovHub** - Stazioni Sperimentali per l'Industria. Fin qui l'aspetto organizzativo formale della nuova situazione in cui opera ora Stazione Sperimentale per la Seta-SSS. Ma l'aspetto che più interessa è quello sostanziale di questo cambiamento, che va colto e sfruttato a favore del settore di riferimento.

**S**e, in passato, SSS era una realtà vivace nel mercato della ricerca scientifica, ma piccola e necessariamente autonoma, ora deve adottare un modello di comportamento collaborativo, da coprotagonista con gli altri laboratori, che si rivelano ogni giorno più complementari. Deve sviluppare rapidamente una rete di rapporti e cooperazioni che traggano profitto

dall'appartenenza a un medesimo quadro organizzativo di realtà prima isolate. I vantaggi che si intravedono saranno a favore di tutti i giocatori che sapranno adottare scelte strategiche d'interesse comune. Sarà l'intero sistema a crescere e rafforzarsi. Nella nuova sistemazione delle Stazioni Sperimentali milanesi è prevista un'autonomia finanziaria e di servizio al proprio settore delle Divisioni operanti all'interno di **InnovHub** - Stazioni Sperimentali per l'Industria. Questa doverosa impostazione non impedirà che i benefici derivanti dalla fusione delle cinque entità originarie possano essere colti. Ne ricordo alcuni: condivisione dei servizi amministrativi, professionalizzazione della comunicazione, maggiore forza contrattuale con fornitori e clienti; ma soprattutto partnership mirate su particolari attività e progetti di ricerca scientifica per sfruttare i punti di forza di ciascuno dei laboratori.

**U**n esempio aiuta a vedere le applicazioni possibili di questo atteggiamento collaborativo. SSS ha proposto, nel budget 2012, di mettere a disposizione di tutti i laboratori della nuova azienda il proprio *know-how* nell'utilizzo avanzato delle tecniche del microscopio elettronico, area in cui nel tempo è cresciuta la specializzazione dei propri operatori, dotati di attrezzature adeguate, e tuttavia da rinnovare. L'enorme recente diffusione delle nanotecnologie, fenomeno irreversibile con prospettive di vaste applicazioni industriali,

suscita complesse problematiche di controllo per evitare effetti collaterali negativi fino ad oggi ignoti, che coinvolgono tutti i settori produttivi. Le procedure di controllo trovano nella microscopia elettronica una tecnica analitica elettiva: da qui il grande interesse manifestato dagli operatori delle altre Divisioni di **InnovHub** per la promozione di una competenza trasversale, che risponda alle nuove esigenze analitiche sentite da tutti.

Un esempio di cooperazione dove la sommatoria dei contributi darà un risultato superiore ai singoli apporti, creando un'offerta d'eccellenza e tempestiva per una domanda che sta diventando consistente sul mercato. La strada della collaborazione offre opportunità strategiche di grande peso. SSS è pronta a coglierne i frutti.

**T. Mizzau** Direttore operativo di SSS



## Un'anomalia positiva

# La persistenza competitiva dell'industria italiana del Tessile-Moda: dal recupero alla crescita

**Dalla relazione presentata il 5 ottobre 2011 da Sistema Moda Italia sui risultati previsionali del settore Tessile e Moda per il 2011**

**T**ra le tante anomalie che caratterizzano l'Italia non manca certo il Tessile-Moda. Non di rado, infatti, pensare alla persistenza di certi settori industriali - in primis al Tessile-Moda - e al loro ruolo strategico per l'economia nazionale può sembrare un'anomalia, se paragonata invece alla struttura economica di altri Paesi industrializzati. Eppure i risultati del 2010, e non di meno quelli del 2011, sono qui a testimoniare come il Tessile-Moda si sia re-inventato per l'ennesima volta e abbia superato, meglio di altri settori, la recessione mondiale del 2009. Ha prontamente riagganciato la ripartenza del commercio mondiale, dove del resto vanta molteplici primati, ha visto ripartire la domanda interna (specie business to business); in tal modo ha concorso all'8,8% del valore aggiunto manifatturiero italiano e, con oltre 6 miliardi di surplus con l'estero, al 15,3% dell'avanzo commerciale manifatturiero. Ma ciò non è stato a costo zero. La competitività delle aziende italiane è stata messa a dura prova: dai rincari record delle materie prime, alla mancata ripartenza del consumo sul mercato italiano,

all'accesso al credito, ai costi energetici. Ne hanno risentito soprattutto i margini aziendali. Il Tessile-Moda si è così affacciato al 2011 senza aver visto risolversi simili criticità. E in simili condizioni si è continuato a lavorare nel corso dell'anno.

### L'industria italiana del Tessile-Moda: preconsuntivi 2011 e previsioni primo semestre 2012

Sistema Moda Italia, nell'ambito di una Convenzione stipulata con l'Università Carlo Cattaneo - LIUC, per il quarto anno consecutivo si è avvalsa della collaborazione del Prof. Serati, Associato di Politica Economica, al fine di stimare la chiusura del 2011 con riferimento alla complessiva performance dell'industria del Tessile-Moda nazionale.

Il modello previsionale utilizzato indica per il settore una tenuta del trend positivo, evidenziando tuttavia un ral-

**Tab.1:** L'industria italiana del Tessile-Moda: PRECONSUNTIVI 2011  
(milioni di euro correnti)

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	Preconsuntivi 2011
<b>Fatturato</b>	53.607	54.408	55.947	54.718	46.312	49.660	<b>52.044</b>
Var. %		1,5	2,8	-2,2	-15,4	7,2	<b>4,8</b>
<b>Esportazioni</b>	26.470	27.603	28.199	27.586	22.243	24.550	<b>26.072</b>
Var. %		4,3	2,2	-2,2	-19,4	10,4	<b>6,2</b>
<b>Importazioni</b>	15.545	17.484	17.949	17.669	15.856	18.205	<b>19.889</b>
Var. %		12,5	2,7	-1,6	-10,3	14,8	<b>9,2</b>
<b>Saldo commerciale</b>	10.925	10.119	10.249	9.917	6.387	6.345	<b>6.183</b>
Var. %		-7,4	1,3	-3,2	-35,6	-0,7	<b>-2,6</b>
<b>Consumo apparente</b>	28.864	29.548	30.365	29.622	26.650	28.848	<b>30.031</b>
Var. %		2,4	2,8	-2,4	-10,0	8,2	<b>4,1</b>
<b>Addetti (migliaia)</b>	524,9	516,7	513,0	508,2	482,3	458,6	<b>449,6</b>
Var. %		-1,6	-0,7	-0,9	-5,1	-4,9	<b>-2,0</b>
<b>Indicatori strutturali</b>							
Export/Fatturato	49,4	50,7	50,4	50,4	48,0	49,4	<b>50,1</b>
Propensione all'import (su Fatt.)	36,4	39,5	39,3	39,4	39,7	42	<b>43,4</b>

Fonte: stime SMI-LIUC

lentamento rispetto ai ritmi sperimentati nel 2010. Il giro d'affari complessivo, crescendo del 4,8%, si riporta sopra i 50 miliardi di euro (più precisamente 52.044 milioni): un altro tassello importante che tuttavia non consente di ritornare ancora ai livelli correnti pre-crisi.

L'impulso maggiore al sistema Tessile-Moda italiano proverrà ancora una volta dall'export, stimato in crescita del 6,2%: le vendite estere si porteranno, pertanto, sugli oltre 26 miliardi di euro. Dopo aver archiviato il primo semestre con una crescita del 14,1% (+13,8% il

Tessile, +14,3% l'Abbigliamento-Moda), sperimenteranno quindi una progressiva decelerazione nella seconda parte dell'anno, che porterà a più che dimezzare i tassi di crescita. Il contributo netto dell'estero sarà, tuttavia, attenuato dal maggior dinamismo che mostreranno, nei dodici mesi, i flussi in ingresso, per i quali si stima un incremento del 9,2%. Anche in tal caso, l'aumento cui si era assistito nei primi sei mesi dell'anno (+19,1%) risulta nettamente ridimensionato. A fronte delle suddette stime, il saldo commerciale con l'estero presenterà un nuovo assottigliamento, pur mantenendosi superiore ai 6 miliardi.

La domanda intrafiliera (al lordo delle scorte) si manterrà ancora dinamica, facendo segnare una complessiva crescita del 4,1%, nonostante un consumo finale ancora stagnante.

### Misure di policy: dal recupero alla crescita

Tradizionalmente la simbiosi tra "monte" e "valle" del settore ha sempre rappresentato un punto di forza del *made in Italy*. Il "valle", grande o piccolo che sia, riceve 'capacità di servizio' e 'credito di fornitura' dalle imprese a "monte", per quanto piccole possano essere. Queste ultime, se non ci fosse il valle con la sua capacità di arrivare al consumatore internazionale, non avrebbe clienti su cui far valere i suoi caratteri più distintivi, in termini di valore intrinseco dei prodotti, di qualità (tra cui gli standard eco-tossicologici), innovazione di prodotto, flessibilità, servizio: alta variantatura, lavorazioni anche per lotti piccoli, consegne tempestive. Tale simbiosi tra "monte" e "valle" a poco a poco si è sbilanciata. Un motivo di tale sbilanciamento è derivato dal fatto che una parte della filiera ha potuto godere più estesamente di altre della globalizzazione, delocalizzando e ricorrendo all'*outsourcing*.

Se il settore sta tenendo, nel suo complesso - come illustrato in precedenza, il fatturato del Tessile-Moda, a fine 2010 è cresciuto del 7,2%, recuperando quasi la metà della caduta del 2009 e anche per l'anno in corso si prevede una crescita nominale del 4,8% - si moltiplicano, però, i segnali di criticità interna alla filiera, tra cui quelli di carattere finanziario.

Il peggioramento delle sofferenze bancarie, nel set-

tore Tessile e Abbigliamento - con Pelli e Calzature, secondo l'aggregazione compiuta dalla rilevazione di Banca d'Italia - degli ultimi mesi (16,1% al fine luglio) è da mettere in relazione all'aumento dei prezzi delle materie prime e alle difficoltà di vendita e incasso, da "valle" a "monte".

Sul peggioramento delle tensioni finanziarie di questi ultimi anni nel Tessile-Moda ha inciso pesantemente anche la mano pubblica, drenando liquidità, cosa che intensifica il ricorso al credito bancario. Il prelievo dell'IVA con la fatturazione, invece che all'avvenuto pagamento, come nel caso dei servizi professionali, appesantisce notevolmente la gestione delle imprese con incassi molto lunghi. Anche l'IRAP, non essendo proporzionata al reddito effettivo, può 'bruciare cassa' anche quando la gestione operativa non ne genera a sufficienza. Tale effetto distorsivo è tanto più 'opprimente' quanto maggiore è l'incidenza del costo del lavoro. Cosa, questa, che si ravvisa in particolar modo nelle svariate tipologie di produttori 'per conto terzi' che sono molto diffuse lungo la filiera Tessile-Moda. Oltre ad un'agenda di interventi riferibili generalmente alla crescita dell'economia nazionale, si può individuare una specifica agenda settoriale così riassumibile:

- più **promozione** internazionale, per risolvere il problema apertosi con la chiusura dell'ICE, prevedendo strumenti a sostegno all'internazionalizzazione dei produttori tessili e di abbigliamento. Si ricorda che le simulazioni effettuate tramite il modello econometrico SMI/LIUC stimano rilevanti effetti moltiplicativi delle esportazioni. Un aumento delle esportazioni dell'1% produce nell'arco di dodici mesi +3% di fatturato interno Tessile-Moda e +2,25% di produzione;
- meno oneri impropri nel **costo dell'energia** per le imprese di produzione. Anche in questo caso le simulazioni tramite il modello econometrico stimano rilevanti effetti positivi dalla diminuzione del costo finale dell'energia (comprensivo cioè di componente fiscale e costi di intermediazione). In particolare, una riduzione di tale costo dell'1% comporta a dodici mesi +5,86 di export (!!!), +3,96% di produzione e +3,07% di consumi Tessile-Moda. È quindi fondamentale che venga

recepita correttamente la Direttiva 2003/96/CE che prevede la definizione di «impresa a forte consumo di energia» con cui si intende "un'impresa in cui i costi di acquisto dei prodotti energetici ed elettricità siano pari almeno al 3,0% del valore produttivo ovvero l'imposta nazionale sull'energia pagabile sia pari almeno allo 0,5% del valore aggiunto." L'assenza nell'ordinamento italiano di questa definizione crea una scorretta discriminazione del nostro settore e causa gravi danni a molte aziende Tessile-Moda, in particolare nel comparto della nobilitazione tessile, non consentendo di usufruire dei previsti sgravi fiscali (accise) al pari di quanto già avviene per tutti gli altri settori 'energivori';

- lasciare più a disposizione delle imprese i flussi di **liquidità** generati dalla gestione operativa: mantenendo in azienda il TFR maturando e inoptato (per le imprese sopra i 50 dipendenti); spostando l'esazione dell'IVA al momento dell'effettivo incasso; intervenendo sul carattere distorsivo dell'IRAP.

La simbiosi sistemica tra "monte" e "valle" del settore rimane una relazione da salvaguardare. Anche la tenuta dei grandi *brand* è a rischio, nel tempo, se salta la filiera. Paradossalmente, l'accorciamento dei tempi di pagamento ai fornitori, allineandoli ai termini rispettati dalle grandi *maison* francesi, o dalle imprese tedesche, rafforzerebbe la 'catena del valore' evitando che le imprese più a "monte" si trovino senza margini e senza la liquidità necessaria a garantire la loro produttività futura. Si tratterebbe di avviare dei circoli virtuosi che migliorino l'autogoverno della filiera. A tal proposito, i grandi *brand* potrebbero farsi capofila di 'reti d'impresa' che consentano a tutti i partecipanti di beneficiare delle facilitazioni normative e finanziarie recentemente introdotte nel nostro ordinamento.

**Alla stesura del documento hanno collaborato Michele Tronconi, Mauro Chezzi, Cecilia Gilodi e Massimiliano Serati**

# La ricerca scientifica di **SSS** Progetti presentati a bandi di cofinanziamento nell'autunno 2011

Elenchiamo i progetti di ricerca scientifica che gruppi di aziende tessili e centri di ricerca, tra cui SSS, hanno presentato a bandi di cofinanziamento nell'autunno 2011.

Come noto, una forte concorrenza limiterà il numero dei progetti che saranno vincitori e che verranno effettivamente svolti.

## **DITEC - SVILUPPO DI NUOVI MODELLI E METODOLOGIE INNOVATIVE DA APPLICARE NEI PROCESSI DI STAMPA TESSILE DIGITALE**

**BANDO REGIONE LOMBARDIA/MIUR**

*Riferimento in SSS: S. Faragò  
Compagine composta da 5 aziende e 1 centro di ricerca*

DiTeC intende sviluppare nuovi approcci metodologici ed innovazioni tecnologiche in grado di tracciare nuovi percorsi competitivi per la stampa tessile digitale sui mercati occidentali (e, in particolare, lombardi). I tre ambiti di innovazione consentiranno nel loro insieme di tradurre l'opportunità derivante dalla rivoluzione tecnologica della stampa ink-jet in punti

di forza per le aziende del comparto tessile lombardo. Le innovazioni proposte sono dettagliabili su tre livelli:

- organizzativo, con lo sviluppo ed adozione di nuove procedure e modelli di business adeguati basati sui principi fondanti della Lean Production;
- informatico, con l'adozione di standard di comunicazione e piattaforme di gestione dati comuni tra i vari partner della filiera, unita allo sviluppo di nuovi sistemi di progettazione CAD;
- tecnologico, con l'incrementato livello di automazione della fase di stampa e lo sviluppo di una tecnologia innovativa per la fase di preparazione tessuti.

autunno 2011

SILKbioTECH  
DiTeC

EnergyTEX

FUNC for LIFE

NEW ACTIVE PACKAGING

BIONanoSOL

ReComp

CREATEX

EcoPHOS

## **NEW ACTIVE PACKAGING SVILUPPO DI SUBSTRATI CARTACEI ATTIVI PER IL SETTORE PACKAGING**

**BANDO REGIONE LOMBARDIA/MIUR**

*Riferimento in SSS: S. Faragò  
Compagine composta da 4 aziende e 1 centro di ricerca*

Il progetto ha come obiettivo lo sviluppo di una serie di imballaggi speciali (attivi) destinati al settore alimentare che non solo siano realizzati con materiali biodegradabili ma che abbiano anche proprietà volte ad allungare la "vita" dei prodotti e a meglio garantire la igienicità dei prodotti contenuti.

È noto infatti che i prodotti alimentari (frutta verdura, carne, pesce, ecc..) evidenzino importanti problematiche di conservazione a causa dell'insorgere nel tempo di microrganismi, provocando importanti scarti in tutta la catena alimentare.

Al fine di prolungare la vita dei prodotti alimentari da sempre si cerca di ridurre l'azione batterica o di miceti attraverso due differenti strategie: cercando di "sigillare il prodotto" in modo da impedire la penetrazione dall'esterno (imballaggi multipli termosaldati, ecc.) degli agenti contaminanti oppure utilizzando prodotti chimici, ma che in tempi recenti hanno subito un lento declino a favore di prodotti derivanti da bio e nanotecnologie, quali le particelle micro e nanometriche di argento, zinco, rame e silice, utilizzate singolarmente o in strutturazioni miste ad elevata azione biocida. La veicolazione di tali strutture nei substrati cartacei consente di ottenere una nuova serie di prodotti destinati al packaging alimentare innovativo. InnovHub-Stazione Sperimentale per la Seta è impegnata da molti anni nella studio di particelle metalliche derivanti da nanotecnologie, ed applicate nel settore del tessile tecnico e medicale, e sarà determinante il proprio contributo nel trasferire tali tecnologie al settore cartario.

### **FUNC FOR LIFE - SVILUPPO DI UN SISTEMA DI CONTROLLO PER FINISSAGGI E RI-FUNZIONALIZZAZIONE DI FILATI, TESSUTI E CAPI DI ABBIGLIAMENTO**

BANDO REGIONE LOMBARDIA/MIUR

*Riferimento in SSS: G.M. Colonna*

*Compagine composta da 6 aziende e 1 centro di ricerca*

In questa proposta progettuale si mira a sviluppare un nuovo approccio per la funzionalizzazione e nobilitazione personalizzata di filati, tessuti e capi d'abbigliamento lungo l'intero ciclo di vita del manufatto.

Il progetto prevede:

- lo sviluppo e la messa a punto di ricette e procedure innovative, standardizzate e replicabili, per il conferimento di proprietà quali l'antibattericità, l'antimacchia e l'antifiamma, applicabili lungo l'intero ciclo di vita del capo con specifico orientamento alla possibilità di proporre semplici procedure che, in ambito professionale, consentano il ripristino della stessa funzionalità dopo un adeguato periodo d'uso;
- l'indagine e l'adozione di nuovi sensori spettrometrici e sistemi software che consentano sia il sistematico controllo dei processi produttivi e l'ottimizzazione degli stessi, con l'obiettivo di ridurre l'utilizzo di prodotti chimici e acqua per conseguire un rilevante abbattimento degli impatti ambientali, sia il monitoraggio delle proprietà conferite ai manufatti per mezzo di metodi strumentali alternativi a quelli *time-consuming* attualmente in uso.
- Partner del progetto sono un'azienda di nobilitazione (capofila), due operatori dei settori, rispettivamente, biancheria intima/mare e abiti da lavoro/da attività sportive, un centro di controllo qualità, una Società che si occupa di automazione di processi tessili e un produttore-distributore di prodotti chimici.

### **ENERGYTEX - SVILUPPO DI DISPOSITIVI TESSILI (FILATI E TESSUTI) FOTOVOLTAICI**

BANDO REGIONE LOMBARDIA/MIUR

*Riferimento in SSS: G. Freddi*

*Compagine composta da 5 aziende e 2 centri di ricerca*

Il progetto è finalizzato alla realizzazione di manufatti tessili che implementano la tecnologia fotovoltaica e che, integrati all'interno di un edificio come elemento di arredo sottoforma di tendaggio o tappezzeria, siano in grado di trasformare la radiazione luminosa in energia elettrica. EnergyTEX va ben oltre la semplice integrazione di un dispositivo fotovoltaico a giunzione solida basato sul silicio, che ha rappresentato la prima risposta alla richiesta di fotovoltaico tessile, in quanto il substrato tessile passa dal ruolo di semplice supporto a quello di elemento attivo della cella fotovoltaica.

### **SILKBIOTECH - PRODUZIONE BIOTECNOLOGICA DI SETA ANTIMICROBICA**

BANDO REGIONE LOMBARDIA/MIUR

*Riferimento in SSS: G. Freddi*

*Compagine composta da 4 aziende e 2 centri di ricerca*

SILKbioTECH intende innovare radicalmente la produzione della seta adottando un approccio interdisciplinare e intersettoriale che coagula le competenze e gli interessi di vari attori: aziende seriche, cosmetiche e biomedicali, supportate da unità di ricerca specializzate nel campo delle tecnologie tessile, della scienza dei (bio)polimeri, delle biotecnologie e della biologia molecolare. Il progetto svilupperà e produrrà una fibra di seta totalmente innovativa (intrinsecamente antimicrobica) implementando le tradizionali tecniche della bachicoltura con avanzate soluzioni biotecnologiche.

### **BIONANOSOL - SVILUPPO DI FINISSAGGI MULTIFUNZIONALI NANO E BIO-ATTIVATI**

BANDO REGIONE LOMBARDIA/MIUR

*Riferimento in SSS: G. Freddi*

*Compagine composta da 5 aziende e 1 centro di ricerca*

I processi di nobilitazione tessile sono quelli che maggiormente contribuiscono all'incremento di valore aggiunto dei prodotti. Oggigiorno la qualità dei prodotti tessili si misura non solo sulla base delle tradizionali proprietà estetiche e sensoriali, ma sempre più in termini di performance tecniche e funzionali. BIONanoSOL è finalizzato allo sviluppo di nuovi finissaggi tessili che, attraverso la combinazione di soluzioni nanotecnologiche e biotecnologiche permetteranno di conseguire effetti di finissaggio multifunzionali.

### **RECOMP - UNA TECNOLOGIA INNOVATIVA PER IL RICICLO DI COMPOSITI A BASE DI FIBRE DI CARBONIO**

BANDO EUROPEO DEL 7° PROGRAMMA QUADRO- FP7- 2012

*Riferimento in SSS: G. Freddi*

*Compagine composta da 5 aziende e 2 centri di ricerca*

Materiali compositi a base di fibre di carbonio sono utilizzati in vari settori grazie alle loro caratteristiche meccaniche e di leggerezza. C'è quindi un forte interesse ad affrontare la problematica del recupero e del riciclo delle fibre di carbonio alla fine del ciclo di vita dei materiali in cui sono incluse. Il progetto ReComp è finalizzato allo sviluppo di soluzioni innovative ed ecologicamente compatibili per il recupero delle fibre di carbonio e il loro reimpiego in nuove tipologie di materiali compositi di interesse commerciale.

### **ECOPHOS - SVILUPPO DI FINISSAGGI ANTIFIAMMA CON ALOGENATI ED ECOSOSTENIBILI**

BANDO EUROPEO DEL 7° PROGRAMMA QUADRO- FP7- 2012

*Riferimento in SSS: G. Freddi*

*Compagine composta da 4 aziende e 3 centri di ricerca*

I prodotti di finissaggio con effetto ritardante di fiamma attualmente impiegati sono caratterizzati da diverse limitazioni che riguardano sia aspetti funzionali che di sostenibilità in termini di sicurezza, salute e ambiente. Il raggiungimento di standard prestazionali sempre più stringenti richiede l'adozione di procedimenti applicativi ad elevato impatto sulla qualità dei prodotti e sui reflui di processo. Inoltre, la scoperta che alcuni agenti antifiamma, specialmente quelli appartenenti alla categoria dei composti chimici alogenati, tendono ad accumularsi nell'ambiente e nei tessuti degli organismi viventi ha messo ulteriormente in discussione il loro impiego, che viene sempre più limitato. Il progetto affronterà queste tematiche sviluppando una nuova categoria di finissaggi antifiamma basati su materie prime di origine naturale e su tecniche applicative più efficaci mutuata dalle nanotecnologie.

### **CREATEX - NUOVE FIBRE COMPOSITE A BASE PROTEICA PER LO SVILUPPO DI TESSILI FUNZIONALI DA FONTI RINNOVABILI**

BANDO EUROPEO DEL 7° PROGRAMMA QUADRO- FP7- 2012

*Riferimento in SSS: G. Freddi*

*Compagine composta da 6 aziende e 3 centri di ricerca*

Il principale obiettivo di CREATEX è quello di sviluppare fibre innovative basate su materie prime da fonti rinnovabili, con specifiche proprietà chimiche, fisiche, meccaniche, estetiche e sensoriali finalizzate al loro utilizzo. Ricercatori e designers lavoreranno insieme per aumentare il livello di conoscenza collegato alle nuove fibre che saranno sviluppate, applicando i concetti di creatività ai nuovi materiali in modo da individuare nuovi utilizzi e potenzialità commerciali per il futuro sviluppo dei prodotti.

# Museo didattico della Seta 1990-2011

## Radici, memoria e testimonianze

della lavorazione della seta: **macchinari, produzione e design**

ESTER GERACI

**A**perto il 4 ottobre 1990, il *Museo didattico della Seta* è un tributo alla città di Como ed attua la propria "missione" per diffondere la cultura tessile che l'ha resa famosa nel mondo; testimonia l'attività economica e la filiera completa con un'ampia raccolta di macchinari che mettono in evidenza l'altissimo valore dell'artigianato e dell'industria dal 1860 al 1950.

Una collezione unica al mondo, dunque, reperti ben conservati, frutto di donazioni al Museo, provenienti per lo più da grosse aree dismesse che hanno fatto la storia della seta comasca, macchine tutte originali, funzionanti ma ferme per ragioni di sicurezza: un percorso suggestivo dove non è difficile immaginare gli operai al lavoro per produrre tessuti dai nomi particolari come *faïlle*, *taffetas*, *jacquards*, dove il visitatore viene accompagnato nei vari reparti, dall'allevamento del baco da seta alle operazioni per la nobilitazione dei tessuti, attraverso

un itinerario che gli permette di risalire alle radici della produzione serica lariana.

Molti anni di lavoro per questa istituzione che si occupa non solo di raccogliere, restaurare, conservare e divulgare la storia dell'industria serica comasca, ma soprattutto di offrire nuove possibilità di conoscenza del mondo tessile e di ricercare una partecipazione attiva con un pubblico sempre più ampio, in modo da permettere un'esperienza diversa, complessa, di *cultural heritage*, quel luogo dello "scambio", il concetto attuale di museo quale luogo della comunicazione tra il conservatore, il reperto e il visitatore.

Questa l'identità di un museo che si nutre di passione instancabile nella conduzione quotidiana con obiettivi e risultati che sono sotto gli occhi di tutti, che ha saputo cogliere negli anni e far sua la *moderna riflessione* Unesco per cui l'interesse, non più solo strettamente accademico, si focalizza alla comunità, un' im-

postazione che ovviamente privilegia e mette in primo piano la collettività e le sue relazioni con il "bene" musealizzato.

L'accessibilità al Museo è garantita a tutti i visitatori mediante l'abbattimento delle barriere architettoniche, possibilità solitamente molto apprezzata; l'attività si svolge inoltre con la presentazione di mostre tematiche e con l'approntamento di pubblicazioni, tra le quali il *Catalogo Generale* del Museo e la *guida breve*, entrambi bilingue, strumenti che risultano utilissimi per i visitatori stranieri e per le numerose scolaresche in visita didattico-culturale.

In questo favorevole momento di "trapasso", dovuto ai lavori di ampliamento della sede museale "storica", variando un progetto iniziale incentrato sulle macchine, si possono prospettare nuove opportunità per integrare dunque il percorso espositivo con nuove funzioni, programmi di attività diversificate, iti-

### Un centro di fertilizzazione culturale

*Il Museo Didattico della Seta di Como ha compiuto vent'anni nel 2010.*

*La sua crescita è stata costante: la raccolta di macchine e attrezzature esposte si è impreziosita, la sede è diventata grande, le mostre temporanee sono eventi di qualità, i visitatori sono molti, i materiali connessi all'attività tessile (archivi, campioni d'epoca, ecc.) sono stati classificati e verranno digitalizzati.*

*Il Museo Didattico della Seta è divenuto un centro di studio e diffusione della storia del tessile italiano, e comasco in particolare, base per la fertilizzazione delle nuove generazioni, impegnate nelle più attuali tecnologie e libera creatività, verso una sempre più spinta personalizzazione del prodotto tessile-moda.*





nerari tematici aggiuntivi, nuove sale espositive, una biblioteca multimediale e ulteriori servizi, al fine di sottolineare la grande creatività del settore e rendere in futuro fruibili le collezioni dei manufatti, l'archivio dei tessuti, dei campionari e dei disegni tecnici, tutto a sottolineare la ricchezza del grande *design* tessile comasco.

Nel 2010, il 4 ottobre, in occasione dei festeggiamenti per il ventennale dall'apertura della sede museale, l'attività viene arricchita da una mostra di *Ex Libris*, tra i quali quello del Museo creato dall'artista Giuliano Collina, e dalla presentazione di una ricerca retrospettiva su aziende, imprenditori e maestranze nello sviluppo tessile del territorio lariano, ricerca che intende mettere

in evidenza gli esempi di iniziativa sociale degli imprenditori, le iniziative di autorganizzazione delle maestranze (riunite in associazioni, cooperative o in gruppi informali), gli sforzi di rinnovamento tecnologico, professionale e formativo, indagando la realtà di donne e uomini che hanno reso possibile lo sviluppo industriale accanto ai "padri fondatori" dell'imprenditoria tessile comasca, per la riuscita di un "progetto" industriale che si è dimostrato per molto tempo vincente.

Nel 2011 viene ospitata una nuova edizione della mostra dedicata all'arte del merletto a fuselli in seta dal titolo "*I 150 anni dell'Unità d'Italia 1861-2011*" *Storia e memoria in terra lariana e lombarda*. L'evento, ormai organizzato da diversi anni

**Fig.1:** Preparazione alla tessitura: particolare di orditoio a sezione

**Fig.2:** A lato dettaglio navetta

per la tutela e la diffusione di questo prezioso manufatto, si è fregiato del patrocinio del Parlamento Europeo. Rimane da sottolineare il servizio quotidiano, svolto dal personale e dalle guide appositamente preparate, che si traduce nell'offerta educativa rivolta a studenti delle scuole di ogni ordine e grado, dalle elementari alle superiori, che costituisce una delle più importanti attività attraverso le quali il Museo attua la propria missione al fine di sensibilizzare i giovani alla realtà di grande rilievo quale è la cultura tessile del territorio.

Molti dei visitatori sono infatti studenti, docenti e ricercatori, alcuni





ormai fidelizzati in virtù del positivo rapporto instauratosi negli anni con il mondo della scuola: alle primarie vengono proposte visite guidate che tengono conto degli obiettivi di apprendimento richiesti dai vari momenti di crescita dell'alunno; un discorso più specialistico viene trac-

ciato per gli allievi delle scuole secondarie, tecniche o professionali; un positivo rapporto si è sviluppato anche con il mondo dell'università, il materiale in esposizione e quello documentario degli archivi sono infatti oggetto di interesse per preparare esami e tesi di laurea.

Da anni grande attenzione si nota da parte di scuole estere, con particolare riferimento agli istituti superiori o universitari. Per citarne alcuni: Sezione tessitori della Csia di Lugano e Sams, Scuola d'arti e mestieri della sartoria svizzera; Höhere Bundeslehranstalt für

Fig.3: Aspatrice  
Fig.4: Filandina  
Fig.5: Stampa quadro

Mode und Bekleidungstechnik dalla Germania; la danese Bec Design School; dal Regno Unito la Winchester School of Art, University of Southampton; Arkansas University Fashion Design, Fit Fashion Institute of New York, University of Kansas School of Fine Arts, Savannah College of Art and Design dagli Stati Uniti.

Giovani, dunque, che arrivano da ogni parte del mondo, dall'America al Giappone, dall'Europa alla Russia, dalla vicina Svizzera all'Australia, attraverso prestigiosi

enti quali: Polimi-Imim Office - Politecnico di Milano, Naba - Nuova Accademia Belle Arti, Istituto Europeo per il Design, Università Cattolica del Sacro Cuore con il programma Altis (Postgraduate School Business & Society), anche recentemente gli studenti internazionali del polo comasco del Politecnico di Milano, cinesi, arabi, spagnoli e russi, a sottolineare il valore dello studio e della cultura come occasione per sentirsi più "a casa" tra i luoghi che permettono di conoscere la storia del territorio.



# Sviluppo di tessuti bioattivi con enzimi immobilizzati su particelle silicee mesoporose

L. MARGARI, F. ISELLA, I. DONELLI, GIULIANO FREDDI  
INNOVHUB – SSI – Divisione Stazione Sperimentale per la Seta - Milano



Fig.1

Fig.1: Immagine SEM di particelle silicee mesoporose SBA 15.

## 1. Introduzione

I materiali tessili sono soggetti a varie fasi di lavorazione che culminano nelle cosiddette operazioni di finissaggio, le quali sono effettuate per impartire al prodotto le caratteristiche estetiche e funzionali desiderate. L'impregnazione o il *coating* con sostanze polimeriche di varia natura è una delle operazioni di finissaggio più comuni e può essere sfruttata per includere e quindi fissare sui tessuti molecole bioattive come gli enzimi. Questi ultimi, a loro volta, possono essere uniti al materiale polimerico in forma libera o immobilizzati su opportuni supporti in grado di migliorarne stabilità e prestazioni. Le applicazioni di tessuti bio-attivati possono essere molteplici, dai setac-

ci molecolari alla biosensoristica, dal *drug-delivery* alle *biofuel cells*, dalla filtrazione di fluidi ai supporti per biocatalisi, ecc.

L'immobilizzazione dell'enzima su particelle nanoscopiche permette di stabilizzarlo sia in termini di attività catalitica, sia in termini di resistenza a stress ambientali, alla degradazione proteolitica, fornendo allo stesso tempo la possibilità di recupero e riciclo. In particolare per questo lavoro si è scelto di impiegare particelle silicee mesoporose come substrato per l'immobilizzazione dell'enzima. Tale scelta è giustificata dal fatto che questo tipo di materiale è caratterizzato da una significativa stabilità meccanica e chimica, da un'ampia area superficiale, dalla presenza di pori in un *range* dimensionale vicino a quello delle proteine, dalla disponibilità di funzioni chimiche superficiali (gruppi Si-OH) potenzialmente utilizzabili per l'instaurazione di legami deboli o covalenti con la componente biologica. Per quanto riguarda la componente enzimatica, invece, si è scelto di andare a immobilizzare una cutinasi di *Humicola insolens* come enzima modello.

Questo enzima trova applicazione in diversi settori dell'industria, per esempio per la degradazione di pesticidi (degradazione del malatione), la degradazio-

ne dei grassi del latte, il lavaggio di fibre su cui sono presenti dei grassi, la degradazione delle plastiche, la modificazione superficiale dei tessuti di poliestere e molto altro ancora. Proprio grazie alla sua versatilità applicativa, alle sue limitate dimensioni molecolari, al fatto di essere termostabile e di essere attiva a pH alcalini, la cutinasi è stata scelta come modello per sviluppare le strutture ibride con le quali produrre materiali tessili bioattivi.

## 2. Materiali e metodi

### 2.1 Sintesi di particelle silicee mesoporose SBA 15

La sintesi di particelle silicee mesoporose del tipo SBA-15 prevede più componenti: (i) un tensioattivo (Pluronic P123) che in soluzione acida si organizza in strutture micellari, (ii) una fonte di silicio (tetraetilortosilicato, TEOS) che, ricoprendo le micelle di tensioattivo formatesi precedentemente, crea una struttura ibrida formata da silicio e tensioattivo. La rimozione del tensioattivo tramite un processo di calcinazione permette di ottenere una particella silicea mesoporosa totalmente inorganica.

### 2.2 Immobilizzazione dell'enzima cutinasi

Per quanto riguarda l'immobilizzazione dell'enzima si è deciso di procedere con la formazione di un legame covalente instaurato tra i gruppi OH della particella e l'enzima stesso. Tale tecnica permette di ridurre al minimo il rilascio dell'enzima da parte della particella una volta che questa viene immersa in soluzione. Per la realizzazione di questo tipo di legame sono necessari tre passaggi:

- (i) funzionalizzazione della particella con 3-aminopropil trietossisilano (ATES), che reagisce con i silanoli della silice lasciando un pendaglio con una funzionalità amminica;
- (ii) reazione con glutaraldeide, che si attacca ai gruppi amminici primari lasciando sulla superficie della particella una terminazione aldeidica;
- (iii) reazione tra l'enzima e la terminazione aldeidica.

### 2.3 Preparazione dei tessuti bioattivi

È stato selezionato ed utilizzato come substrato tessile un tessuto a maglia di poliammide 6.6 avente un peso di 119 g/m<sup>2</sup>.

Sono stati utilizzati due tipi di formulazioni di finissaggio per applicare al tessuto le particelle con l'enzima immobilizzato:

- (i) a base di una preparazione sol gel commerciale (Isys,)
- (ii) a base di resina poliuretana (Texane WTR 2000).

Alle due formulazioni sono state aggiunte le particelle SBA-15 con cutinasi immobilizzata. Le applicazioni sul tessuto sono state fatte per impregnazione con foulard, seguita da asciugatura/polimerizzazione a 100°C per un minuto nel caso della formulazione sol-gel, per due minuti nel caso della formulazione poliuretana, in unità di polimerizzazione (*rameuse*) a ventilazione forzata.

## 3. Risultati

### 3.1 Caratterizzazione delle particelle sintetizzate

Le particelle silicee SBA 15 sono state caratterizzate con tecniche differenti.

L'analisi tramite Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) ha permesso di caratterizzare la morfologia superficiale delle particelle, di verificare lo stato di aggregazione e di stimarne le dimensioni. Come si può osservare dall'immagine riportata in Fig. 1, la forma delle particelle è allungata, le dimensioni (asse maggiore) sono prossime a 1 μm, le singole particelle tendono ad aggregarsi tra loro.

L'analisi morfologica mediante Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) ha permesso di valutare la porosità delle particelle sintetizzate, nonché di evidenziare l'allineamento e l'orientazione dei pori, apprezzando la struttura bi- e tridimensionale della particella (Fig. 2). Come si può osservare dall'immagine TEM, la struttura risulta estremamente porosa, e con una disposizione dei pori molto ordinata. Sono state misurate le dimensioni di alcuni pori, che oscillano mediamente attorno ai 10 nm.

La misura dell'area superficiale di un solido e della porosità totale è uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale poroso. Per ottenere queste informazioni sulle particelle silicee sintetizzate è stata impiegata la tecnica BET (Branauer Emmett Teller) la quale permette di determinare sia l'area superficiale, che il volume dei mesopori e il loro diametro medio.

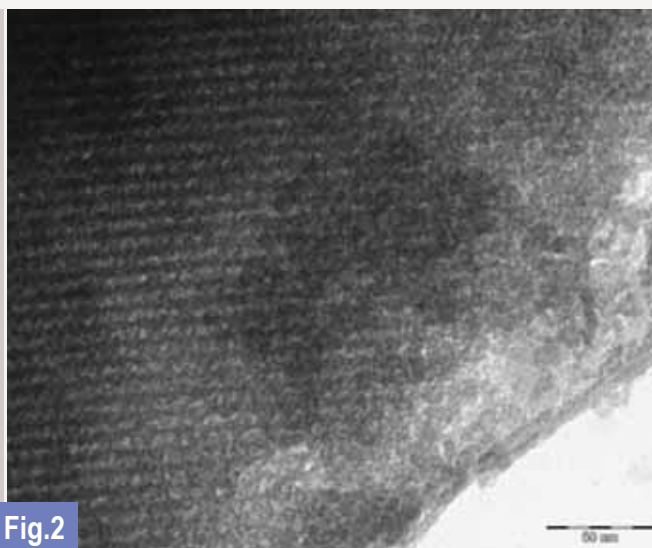


Fig.2

**Fig.2:** Immagine TEM di particelle silicee mesoporose SBA 15.

L'analisi BET ha messo in luce che le particelle SBA 15 presentano un'area superficiale di 264 m<sup>2</sup>/g, e un valore della porosità totale di 292,7 m<sup>3</sup>/g. Il diametro medio dei pori è di circa 6 nm. Sapendo che la cutinasi presenta dimensioni di circa 4,5 x 3,0 x 3,0 nm si ritiene che possa alloggiare comodamente nei pori delle particelle sintetizzate.

### 3.2 Effetto del pH sulla reazione di immobilizzazione

Il pH a cui viene eseguita la reazione di immobilizzazione è uno dei fattori cruciali del processo perché influenza la quantità di proteina che viene immobilizzata sulla particella. In particolare, la maggior efficienza di caricamento dell'enzima su particelle mesoporose silicee si riscontra a un valore di pH di immobilizzazione vicino al punto isoelettrico (pI) dell'enzima. Il fenomeno dovrebbe essere dovuto al fatto che in prossimità del pI la repulsione tra le diverse molecole di enzima è ridotta al minimo, permettendo quindi la loro aggregazione ed il caricamento in quantità maggiori sulla particella.

Sono state eseguite quattro immobilizzazioni in parallelo condotte a pH 4, 6, 8, 10. (Fig. 3).

Come si osserva dal grafico, la quantità di proteina immobilizzata aumenta nettamente quando il pH della reazione di immobilizzazione è 8, in corrispondenza

del pI della cutinasi di *Humicola insolens* impiegata in questo studio. Ad altri valori di pH, superiori o inferiori a 8, la resa della reazione si riduce a meno della metà.

### 3.3 Caratterizzazione dell'attività della cutinasi immobilizzata

La cutinasi libera ha un picco di attività a 70°C e ad un valore di pH compreso tra 8 e 9, mentre a pH 10 l'attività crolla bruscamente.

L'attività della cutinasi immobilizzata è stata valutata modulando diversi parametri come il pH (da 5 a 10) e la temperatura di incubazione (da 30°C a 80°C). I risultati sono riportati nel grafico della Fig. 4.

Come si può immediatamente notare, quando l'enzima viene immobilizzato, a pH 10 è significativamente più attivo rispetto a pH 9 e a pH inferiori. Il primo effetto ottenuto con l'immobilizzazione è stato quindi un innalzamento del valore di pH ottimale di attività. Per quanto riguarda l'andamento dell'attività a pH 10 in funzione della temperatura, si può osservare che l'enzima tende a stabilizzarsi su valori abbastanza simili in un intervallo di temperatura piuttosto ampio che va da 50°C a 80°C.

### 3.4. Produzione di tessuti bioattivi

Come già descritto nella parte sperimentale, sono stati utilizzati due tipi di formulazioni di finissaggio per applicare al tessuto di poliammide le particelle con l'enzima immobilizzato, una formulazione a base di sol-gel e una a base di resina poliuretanica.

Le due formulazioni di finissaggio impartiscono caratteristiche morfologiche diverse ai tessuti. Dopo applicazione della formulazione a base di sol-gel (Fig. 5a) si nota sulle fibre un rivestimento che le ricopre senza però saldarle le une alle altre. Al contrario, nel caso della formulazione a base di resina poliuretanica (Fig. 5b) si nota come la resina formi un velo continuo sulla superficie delle fibre e tra fibra e fibra. Questo effetto può indubbiamente influenzare il comportamento del materiale tessile nelle condizioni di utilizzo (ad esempio: porosità). Dopo un'analisi delle prestazioni della cutinasi libera, sia di quella immobilizzata su particelle SBA alle formulazioni e alle loro modalità di applicazione.

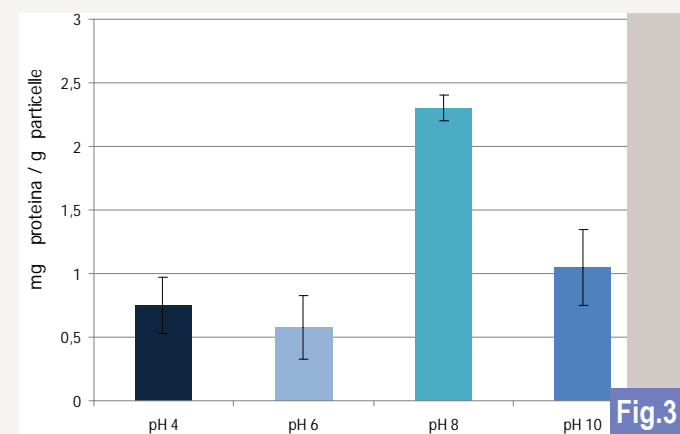


Fig.3

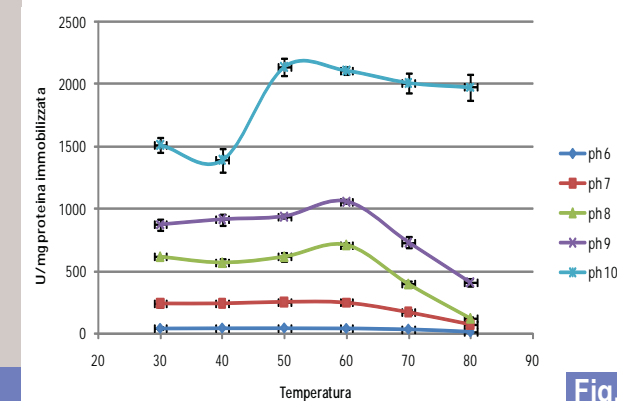


Fig.4

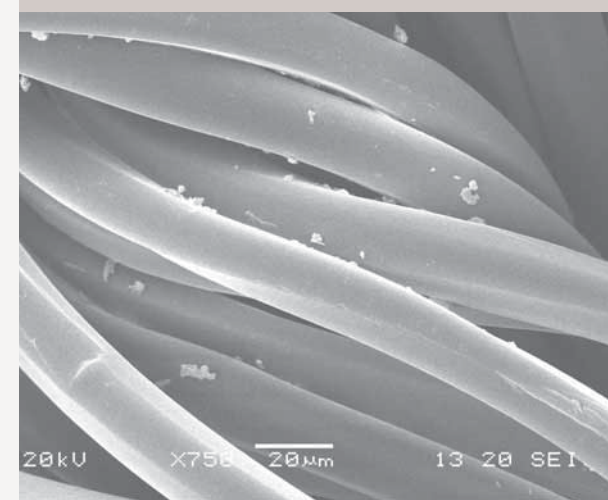


Fig.5 a

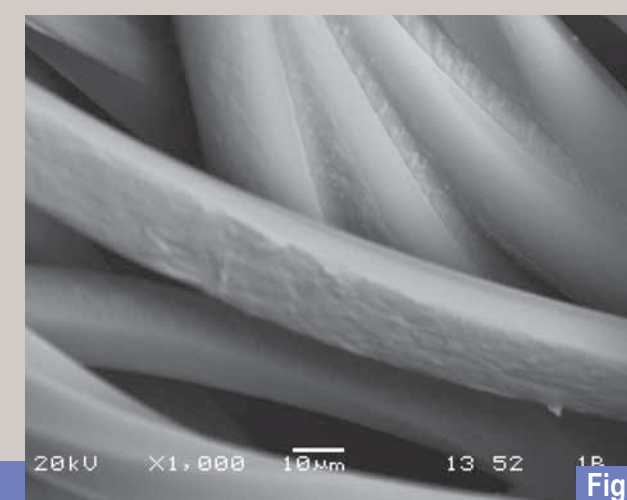


Fig. 5 b

## 4. Conclusioni

L'applicazione delle particelle con cutinasi immobilizzata sulla superficie di un tessuto, eseguita utilizzando prodotti di finissaggio a base di sol-gel o di resina poliuretanica con tecniche tipiche della lavorazione tessile (impregnazione/termofissaggio), ha permesso di provare la possibilità di produrre una nuova categoria di materiali tessili bioattivi che potrebbero trovare applicazione in vari settori industriali.

*Questo lavoro si inquadra all'interno del progetto GreenMade: Innovazione e sostenibilità nel finissaggio tessile (ID13511061 – ATP2009 Regione Lombardia). Si ringraziano i partner coinvolti nel progetto e Regione Lombardia per il finanziamento.*

**Fig.3:** Quantità di proteina immobilizzata per grammo di particelle SBA 15 in funzione del pH della reazione di immobilizzazione.

**Fig.4:** Attività della cutinasi immobilizzata su particelle mesoporose SBA 15 in funzione della temperatura (30, 40, 50, 60, 70, 80 °C) a vari valori di pH (6, 7, 8, 9, 10).

**Fig.5:** Tessuto di poliammide trattato con sol-gel (a) e resina poliuretanica (b) in cui sono state disciolte le particelle SBA 15 con cutinasi immobilizzata.

# Valutazione delle proprietà fotocatalitiche di tessuto in fibra di vetro funzionalizzato con titania

G. CERNUTO<sup>a</sup>, L. BERGNA<sup>b</sup>, D. BOSISIO<sup>a</sup>, E. DE FRANCO, L. GAMBA<sup>b</sup>, N. MASCIOCCHI<sup>a</sup>, G. M. COLONNA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Università degli Studi dell'Insubria, Dipartimento di Scienze e Alta Tecnologia - Como

<sup>b</sup>INNOVHUB – SSI – Divisione Stazione Sperimentale per la Seta - Como

*Il finissaggio comprende tutte le lavorazioni che servono a rendere commerciabile il manufatto tessile con lo scopo di conferire al tessuto determinate caratteristiche quali aspetto, "mano", resistenza agli agenti esterni di vario tipo, etc. Recentemente, grazie allo sviluppo delle nanotecnologie, l'impiego dei nano materiali nei processi di finissaggio ha permesso di ottenere tessuti multifunzionali (smart textiles) in grado di rispondere a stimoli di vario genere. Nella sperimentazione descritta in seguito viene presa in considerazione la modificazione superficiale di un tessuto tecnico in fibra di vetro con biossido di titanio e la conseguente fotoattività indotta. La sospensione colloidale di titania è stata ottenuta con metodo sol-gel e la successiva deposizione sul substrato è stata realizzata mediante processo di dip-pad-dry-cure. I substrati così ottenuti hanno subito un ulteriore trattamento termico.*

## 1. Introduzione

Le modificazioni superficiali di substrati tessili rappresentano da sempre processi di notevole potenzialità e innovazione, sia in campo tecnologico che estetico, tali da coinvolgere l'interesse del mondo accademico e industriale. Infatti, la funzionalizzazione delle fibre permette di migliorare importanti proprietà chimiche, fisiche e meccaniche o di indurire di nuove. A tal proposito sono stati recentemente introdotti nell'industria tessile processi di modificazione e finissaggio che coinvolgono le nanotecnologie [1, 2]. Da un punto di vista strettamente tecnico, con il termine nanotecnologie si intendono tutti quei metodi sperimentali che permettono la manipolazione precisa e controllata di atomi e molecole in grado di generare particelle con ordine in dimensioni inferiori a 100 nm.

Il lavoro di ricerca qui riportato si è occupato della funzionalizzazione superficiale di un tessuto in fibra di vetro per mezzo di biossido di titanio,  $\text{TiO}_2$  (detto anche titania), che rappresenta uno dei più efficaci fotocatalizzatori oggi disponibili.

Tale specie esiste, oltre che come materiale amorfo, in diverse forme cristalline, principalmente rutilo, anatasio e brookite. In particolar modo la forma anatasio riveste un ruolo rilevante dal punto di vista della produzione industriale e dell'indagine applicativa in quanto presenta una attività fotocatalitica più elevata rispetto a quella degli altri polimorfi. Tale attività si esplica, in campo ambientale, nella degradazione di inquinanti organici e inorganici in processi di catalisi eterogenea (gas-solido, liquido-solido). Altrettanto indagate sono altre proprietà indotte su superfici *titania-coated* quali l'effetto antibatterico [3], antive-

**Fig.1:** Foulard automatico da laboratorio FL 300 Gavazzi utilizzato per il coating funzionale.

**Fig.2:** Reattore per valutazione dell'attività foto catalitica dei tessuti funzionalizzati. 1) reattore a tenuta in vetro (campana con volume di circa 18 litri), 2) sistema di gorgogliamento per il riempimento della campana con formaldeide, 3) sistema di prelievo dotato di siringa da 100 ml, 4) sistema di gorgogliamento per le aliquote gassose prelevate, 5) rubinetto a tre vie, 6) palette agitatrice collegata ad un motorino esterno (120 rpm), 7) alimentatore del flusso d'aria (flusso costante di 1,8 l/min), 8) tessuto in fibra di vetro, 9) lampada solare OSRAM ULTRA-VITALUX® da 300 W. Questa particolare sorgente UV-Vis è stata scelta facendo riferimento al suo utilizzo in precedenti studi di fotocatalisi riportati in letteratura [6].

getativo e di *self-cleaning* [4], l'idrofilicità [5] indotta da radiazioni UV e l'incremento della protezione UV.

Il substrato da noi scelto, un tessuto in fibra di vetro, è ampiamente utilizzato nella produzione di materiali compositi strutturali avanzati, in cui i diversi componenti sono integrati tra loro in modo da conferire allo stesso caratteristiche fisico-meccaniche superiori. Diversi sono i settori industriali coinvolti: aerospaziale, nautico, automobilistico e tecnico.

La fibra di vetro, ottenuta per filatura del vetro monolitico, è caratterizzata da diametri inferiori al decimo di millimetro, presenta un basso costo, elevata resistenza e resilienza meccanica, ottima elasticità e bassa densità. Inoltre, i materiali realizzati in fibra di vetro non conducono elettricità.

Le nanoparticelle di titania sono state ottenute con metodo sol-gel, che rappresenta una tecnica di sintesi semplice per materiali a struttura nanometrica: nanoparticelle, *nanorod*, nanofili, film sottili.

Da dati di laboratorio pregressi e dati da letteratura è evidente come il trattamento termico *post-coating* riveste particolare importanza per incrementare le *performance* fotochimiche del film di titania depositato. Si è quindi deciso di optare per due diversi processi di riscaldamento: in acqua (all'ebollizione) e in muffola.

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1. Materiali e metodi

Titanio tetraisopropossido (TTIP, Sigma - Aldrich), alcol etilico (EtOH, Fluka), acido cloridrico (HCl, 37%, Sigma - Aldrich), fibra di vetro (FV, massa areica  $218 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , pick-up 18% p/p).



Fig.1



Fig.2

### 2.2. Preparazione della nanosol di $\text{TiO}_2$

La sospensione colloidale, contenente le nano particelle di titania, è stata ottenuta gocciolando, lentamente e sotto vigorosa agitazione magnetica, il precursore titanio tetraisopropossido in una miscela costituita da soluzione acida per acido cloridrico (2M) e alcol etilico. Sono state preparate Sol di due tipi differenti, definite dai seguenti rapporti molari:

**Sol1:** TTIP /  $\text{H}_2\text{O}$  (HCl 2M) / EtOH = 1:125:15

**Sol2:** TTIP /  $\text{H}_2\text{O}$  (HCl 2M) / EtOH = 1:25:15

Le Sol così ottenute sono mantenute in agitazione magnetica a temperatura inferiore a  $15^\circ\text{C}$  per 24 ore.

### 2.3. Processo di coating

Le sol a base di  $\text{TiO}_2$  ottenute sono state utilizzate per produrre *coating* trasparenti sul substrato FV, tramite un processo di *dip-pad-dry-cure*.

I substrati vetrosi (previo lavaggio in acqua a  $80^\circ\text{C}$  per 2 h) sono stati immersi nelle rispettive Sol

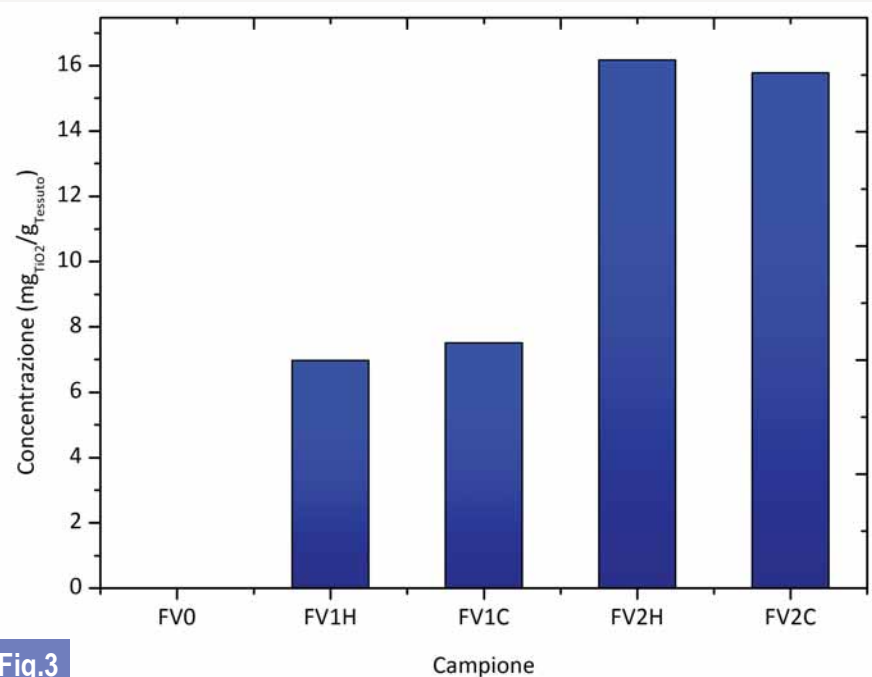


Fig.3

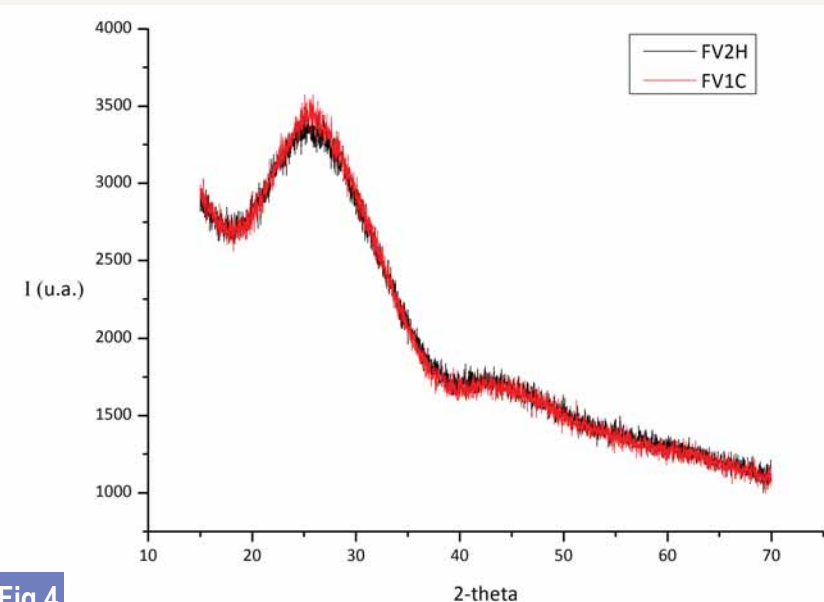


Fig.4

Fig.3: Concentrazione di biossido di titanio sul tessuto in fibra di vetro  
 Fig.4: Analisi diffrattometrica

per 2 minuti a temperatura ambiente, fatti passare quindi tra i rulli (pressione di esercizio 3,0 kg·cm<sup>-2</sup>) di un foulard da laboratorio, vedi Fig. 1. Questo trattamento è stato ripetuto tre volte, in modo da ottenere un rivestimento omogeneo.

I substrati così funzionalizzati, denominati FV1 e FV2, vengono fatti asciugare all'aria per subire successivamente due diverse tipologie di trattamento termico: in acqua all'ebollizione per 8 ore (*Hot Water Treatment*, HWT): campioni denominati rispettivamente FV1H e FV2H; e in muffola per 16 ore a 550°C (calcinazione): campioni denominati rispettivamente FV1C e FV2C.

#### 2.4. Caratterizzazione dei substrati funzionalizzati

##### Diffrattometria ai Raggi X

I campioni di fibra di vetro diversamente funzionalizzati sono stati caratterizzati tramite diffrazione ai raggi X per rilevare le fasi cristalline della titania depositata. A tale scopo è stato utilizzato un diffrattometro Bruker AXS D8 Advance operante a 40 kV e 40 mA, con radiazione Cu-K $\alpha$ . L'intervallo angolare indagato è compreso tra 15 e 70°.

##### Analisi quantitativa

La valutazione quantitativa del biossido di titanio presente sul materiale è stata eseguita per via colorimetrica mediante metodo

per sviluppo di assorbimento con perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La prima fase ha previsto una digestione a caldo dei campioni di fibra di vetro TiO<sub>2</sub> coated con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 95-97%. L'aggiunta del perossido di idrogeno porta alla formazione, in proporzione alla quantità di titanio presente, di acido perossotitanico avente colorazione giallastra.



##### Valutazione dell'attività fotocatalitica

L'attività fotocatalitica dei substrati funzionalizzati è stata seguita mediante un test di valutazione della degradazione fotoattivata di formaldeide (HCHO) in aria in ambiente confinato. In Fig. 2 è illustrato l'apparato sperimentale utilizzato.

Ciascun test prevede il riempimento del reattore, contenente il substrato funzionalizzato, con formaldeide gassosa mediante un flusso di aria (1,8 l/min<sup>-1</sup> per 10 min) fatto gorgogliare in una soluzione di formaldeide al 5% (p/p). Quindi si accende la lampada solare e si effettuano prelievi di aliquote di gas ad intervalli di tempo prestabiliti. Ciascuna aliquota viene gorgogliata in una provetta contenente 25 ml di reattivo di Nash. La reazione (40°C, 30 min) porta alla formazione del composto diacetilidrolutina ( $\lambda_{\text{MAX}} = 412 \text{ nm}$ ): l'analisi quantitativa della formaldeide così derivatizzata è effettuata per via spettrofotometrica per confronto con una retta di calibrazione effettuata secondo quanto previsto dalla norma UNI EN ISO 14184-1/2000.

##### Analisi morfologica

La morfologia del film depositato è stata determinata mediante microscopia a scansione elettronica, SEM (FEI XL 30 ESEM FEG), in basso vuoto (*low vacuum*).

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1. Analisi quantitativa

I risultati della determinazione quantitativa della titania depositata sui tessuti sono riportati di seguito. I tessuti vetrosi immersi nella Sol2 evidenziano ricoprimenti caratterizzati da una maggior quantità di

biossido di titanio, anche se non in maniera proporzionale al maggior contenuto di TiO<sub>2</sub> presente nella sospensione. Le misure riportate sono medie fra tre diverse determinazioni.

#### 3.2. Diffrazione di raggi X

L'indagine diffrattometrica eseguita sui campioni FV2H e FV2C, Fig.4, non ha evidenziato i caratteristici riflessi di Bragg, tipici di un materiale cristallino e ciò è probabilmente imputabile alla modesta quantità di materiale fotoattivo presente sul substrato, così come rilevato dall'analisi quantitativa.

#### 3.3. Attività fotocatalitica dei substrati TiO<sub>2</sub> coated

Prima di misurare l'attività funzionale dei campioni da noi modificati è stato verificato che il tessuto in fibra di vetro tal quale (non funzionalizzato, denominato FV, 130 cm<sup>2</sup>) non provoca variazione della concentrazione dell'inquinante organico in campana nelle condizioni di esposizione e per un tempo analogo a quello delle prove sui tessuti trattati.

La performance funzionale dei campioni *titania-coated* (FV1H, FV1C, FV2H e FV2C – area superficiale esposta di 130 cm<sup>2</sup>) è riportata in Fig.5.

A parità di composizione del film depositato, il trattamento termico di post-modificazione HWT mostra, per entrambi i campioni (FV1 e FV2), un modesto incremento dell'attività catalitica rispetto alla calcinazione. Questo fenomeno è probabilmente ascrivibile ad una maggiore area superficiale del film nano-strutturato che è possibile ipotizzare dal comportamento nelle prove di adsorbimento al buio dei campioni FV diversamente modificati e immersi in soluzione di blu di metilene (1,5 mg L<sup>-1</sup>). È emerso infatti che i campioni ottenuti dopo l'HWT adsorbono un quantitativo di colorante maggiore rispetto ai campioni ottenuti dopo calcinazione.

Analizzando l'andamento dell'attività fotochimica dei campioni in funzione della quantità di titania depositata, i dati raccolti suggeriscono un lineare incremento della funzionalità catalitica per entrambi i trattamenti termici.

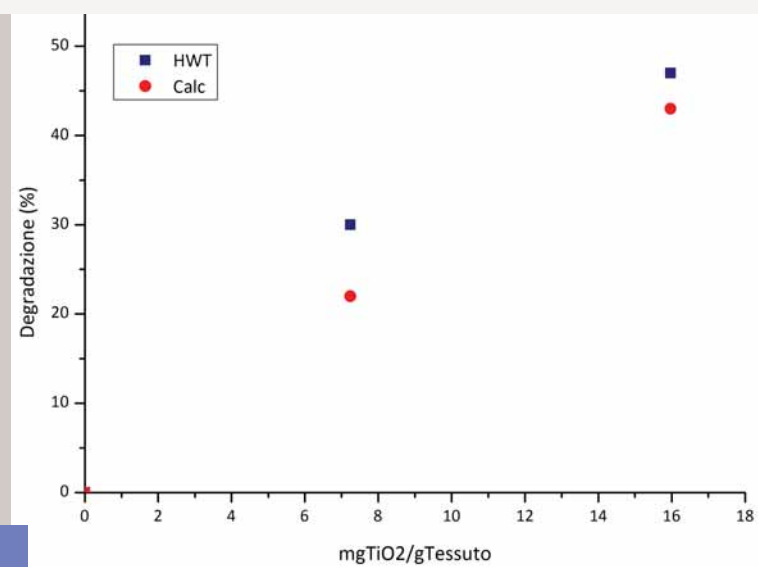


Fig.5

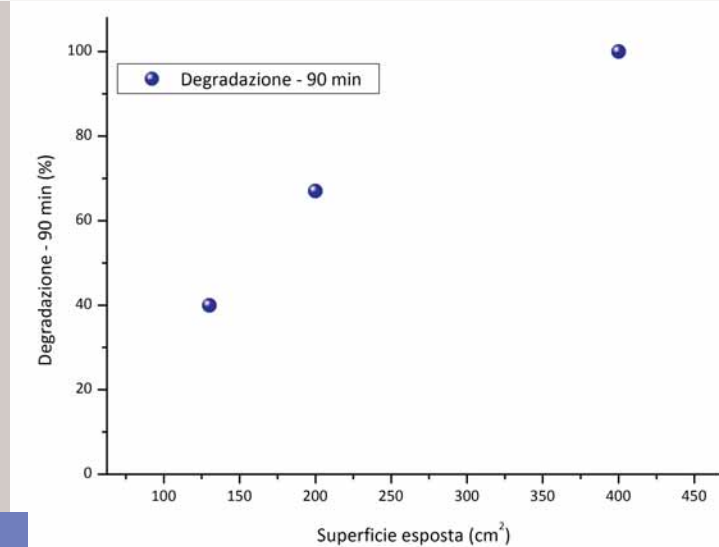


Fig.6

un abbattimento crescente e proporzionale, anche se non linearmente, dell'inquinante, che nel caso del campione FV2C di 400 cm<sup>2</sup> porta, in 90 minuti, all'eliminazione completa dell'aldeide dall'ambiente confinato.

### 3.4. Analisi Morfologica Superficiale

L'analisi SEM è stata eseguita su due campioni selezionati, precisamente FV e FV2C, con detector BSE e mostra la formazione uniforme del film di titania su tutta la fibra. Lo spessore dello stesso è compresa tra i 100 e 150 nm. Lungo l'asse e in prossimità di due fibre adiacenti si riscontra un deposito maggiore di titania che porta alla formazione di un film con spessori maggiori e spezzettato (Fig. 7).

La presenza del film è ulteriormente confermata inoltre dall'analisi con detector SE. Infatti il campione FV rispetto al campione FV2C mostra sulla superficie delle macchie scure che non si notano più nel campione rivestito con titania (Fig.8).

Altre caratteristiche potranno essere messe in evidenza dall'analisi microscopica di tutta la serie di campioni oggetto dello studio.

### 4. Conclusioni

In questa sperimentazione è stato valutato l'effetto fotochimico di film di titania depositato su tessuto in fibra di vetro e trattato, dopo coating, in due diverse condizioni: mediante immersione per 8h in acqua all'ebollizione (HWT) e mediante calcinazione per 16h a 550 °C. Dai nostri studi è emerso che l'effetto del trattamento termico post funzionalizzazione non produce, a parità di composizione del film nano strutturato, apprezzabili differenze funzionali.

### Bibliografia

1. B. Mahltig, H. Haufe, H. Böttcher, "Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings", *J. Mater. Chem.*, 15, 4385, 2005

È stato effettuato un ulteriore test atto a verificare le capacità di abbattimento del substrato FV2C in funzione dell'area esposta alla radiazione elettromagnetica. A tal fine nel reattore a tenuta sono stati inseriti campioni con area superficiale di 130, 200 e 400 cm<sup>2</sup>. I risultati indicano che la maggiore superficie esposta promuove

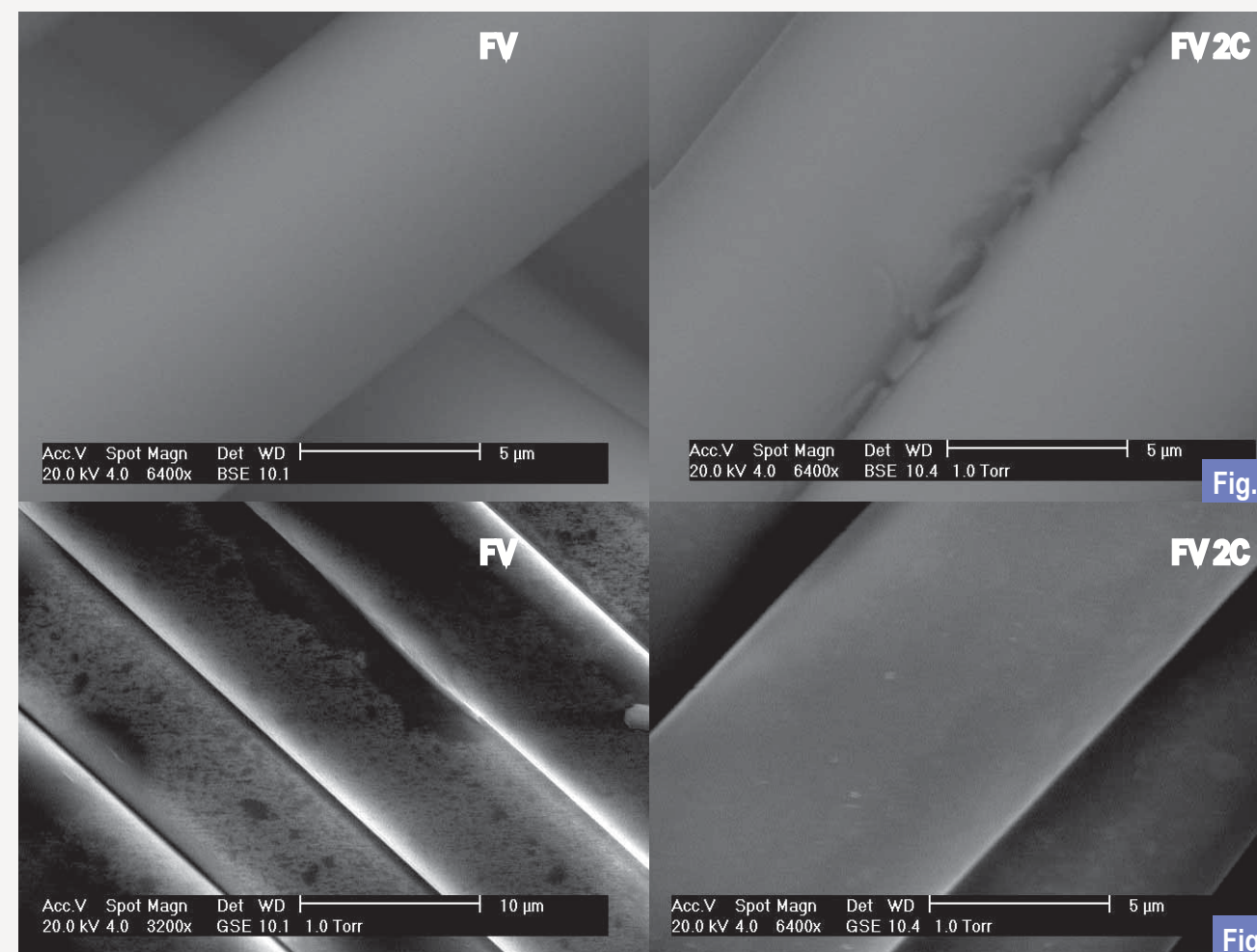


Fig.7

Fig.8

Fig.7: Immagini SEM con detector BSE.

Fig.8: Immagini SEM con detector SE.

2. W.D. Schindler, P.J. Hauser, "Chemical finishing of textiles", Woodhead Publishing, 2004
3. W. Kangwansupamonkon, V. Lauruengtana, S. Surassmo, U. Ruktanonchai, "Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textile applications", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 5, 2, 240, 2009
4. A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, "Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO<sub>2</sub>-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 172, 1, 27, 2005
5. A. Sotto, A. Boromand, R. Zhang, P. Luis, J.M. Arsuaga, J. Kim, B. van der Bruggen, "Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO<sub>2</sub> on the hydrophilicity, morphology and fouling resistance of PES-TiO<sub>2</sub> membranes", 363, 2, 540, 2011

6. A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, "Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor", *Applied Catalysis, B: Environmental*, 61, 90, 2005

Questo lavoro è stato parzialmente sostenuto dalla Fondazione CARIPLO nell'ambito del progetto "Nanocristalli di interesse tecnologico e biomedicale: aspetti strutturali e funzionali - 2009-2446" e dalla Regione Lombardia nell'ambito del progetto "ANNETTE - ANalysis NETwork for TExtile - Bando Competitività 2009".

Si ringrazia inoltre la dott.ssa Alessia Aprea, dell'Università degli Studi dell'Insubria, per l'analisi SEM eseguita sui campioni.

ESSERE BAMBINI,  
AVERE LA MENTE SGOMBRA,  
CERCARE, SCOPRIRE...





INNOVHUB  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA



STAZIONE SPERIMENTALE  
PER LA SETA

Innovazione e ricerca

Anche noi, di , facciamo ricerca, nei nostri laboratori. Uniamo il potenziale del bambino curioso a quello dello scienziato che lavora con metodo. Assieme alle aziende tessili che vogliono rinnovarsi. La curiosità è solo un gioco, senza un laboratorio.

, divisione di INNOVHUB-SSI, esegue anche analisi accreditate su fibre, filati, tessuti, capi. Maggiori informazioni e richiesta preventivi su [www.ssiseta.it](http://www.ssiseta.it), alla pagina Servizi.